



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental

**OPTIMIZACIÓN, COMPORTAMIENTO Y
PREINDUSTRIALIZACIÓN DE SENSORES AMBIENTALES
BASADOS EN LA TECNOLOGÍA SOL-GEL**

Javier Peña Poza

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directora
M^a Ángeles Villegas Broncano

Tutora
M^a Teresa Sevilla Escribano



Instituto de Historia, Centro de Ciencias Humanas y Sociales
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, Diciembre 2014

D^a MARÍA ÁNGELES VILLEGAS BRONCANO, DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS, INVESTIGADOR CIENTÍFICO DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS,

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente memoria titulado **“Optimización, comportamiento y preindustrialización de sensores ambientales basados en la tecnología Sol-Gel”**, ha sido realizado bajo su dirección por D. Javier Peña Poza en el GI “Cultura Material y Patrimonio” del Instituto de Historia, Centro de Ciencias Humanas y Sociales (CCHS), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Asimismo, manifiesta que el trabajo descrito en la presente memoria reúne, en su opinión, todos los requisitos para su defensa y aprobación, por lo que autoriza su presentación para que sea defendido como Tesis Doctoral.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma el presente documento en Madrid a cinco de noviembre de dos mil catorce.

Fdo.: Dra. M^a Ángeles Villegas Broncano

NOTA PRELIMINAR

La presente tesis doctoral ha dado lugar a las publicaciones, patente y contribuciones a congresos que se enumeran a continuación.

PUBLICACIONES

- [1] J. Peña-Poza, F. Agua, J.F. Conde, P. De San Pío, S. García Ramírez, J.M. Gálvez Farfán, J.M. Moreno Martín, M. González Rodrigo, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Air quality assessment and protection treatments impact on the collection of the Museo Naval (Madrid, Spain)**. Cultural Heritage, Science and Technology. M.A. Rogerio-Candelera, Ed. CRC Press. Taylor & Francis Group. Balkema. London, UK. Aceptado, 2014.
- [2] A. Llorente-Alonso, J. Peña-Poza, J.F. Domínguez, C. Gil, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Evaluation of environmental conditions of the Museo del Ejército (Toledo, Spain) by means of Sol-Gel optical sensors**. Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage. M.A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari y E. Cano, Eds. CRC Press. Taylor & Francis Group. Balkema. London. ISBN: 978-1-138-00009-4. Pág. 15-18, 2013.
- [3] A. Llorente-Alonso, J. Peña-Poza, G. de Arcas, M. García-Heras, J. M. López, M. A. Villegas. **Interface electronic system for measuring air acidity with optical sensors**. Sensors & Actuators A-Physics 194 Pág. 67-74, 2013.
- [4] J. Peña-Poza, J.F. Conde, F. Agua, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Application of sol-gel based sensors to environmental monitoring of Mauméjean stained glass windows housed in two different buildings at downtown Madrid**. Boletín Sociedad Española Cerámica y Vidrio 52 (6) Pág. 268-276, 2013.
- [5] J. Peña-Poza, J.F. Conde, T. Palomar, F. Agua, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Evaluación ambiental de los fondos documentales de la biblioteca Tomás Navarro Tomás del CCHS-CSIC**. Revista Española de Documentación Científica 34(1) Pág. 65-78, 2011.
- [6] J. Peña-Poza, M. García-Heras, T. Palomar, A. Laudy, E. Modzelewska, M.A. Villegas. **Environmental evaluation with chemical sensors in the Palace Museum of Wilanów**. Bulletin Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 59(3) Pág. 247-252, 2011.
- [7] A. Llorente Alonso, J. Pérez Lobato, J. Peña Poza, G. de Arcas, M.A. Villegas. **Sistema electrónico para la evaluación de la acidez ambiental con sensores ópticos**. Acta Científica y Tecnológica 19 Pág. 24-29, 2011.
- [8] J. Peña-Poza, M. García-Heras, A. Laudy, E. Modzelewska, M.A. Villegas. **Aplicación de sensores ambientales para la conservación preventiva de bienes culturales en el Palacio Real Museo de Wilanów (Polonia)**. Libro de Actas XVIII Congreso Internacional Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Eds. A.M. López Montes, F. Collado Montero, V. Medina Flórez, T. Espejo Arias, A. García Bueno. Universidad de Granada. Pág. 388-391, 2011.

- [9] M.A. Villegas, M. García Heras, J.M^a. Rincón, F. Agua, J.F. Conde, T. Palomar, J. Peña Poza, A. Guinot, A. Llorente, J. Pérez Lobato. **Conservación de vidrios y materiales cerámicos históricos y monumentales (CERVITRUM)**. Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural. M.A. Rogerio Candellera y C. Sáiz Jiménez, Eds. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC. Pág. 43-46, 2011.

PATENTE

- [1] M.A. Villegas, M. García Heras, J. Peña Poza, G. de Arcas Castro, E. Barrera López de Turiso, J.M. López Navarro, A. Llorente Alonso. **Sistema para la determinación de acidez ambiental y método que hace uso del mismo**. Titulares: CSIC y UPM. Nº solicitud: P201031071; Fecha: 14 julio 2010. Extensión internacional: PCT/ES2011/000219; Fecha: 4 julio 2011.

CONGRESOS

- [1] J. Peña Poza, J.M. Lasmarías López, J. González Amador, J.A. Tolosana Mateo, H. García Ferreras y M.A. Villegas. **Tasación mediante sensores ambientales de las condiciones de conservación de los bienes culturales del museo y biblioteca histórica de la Academia General Militar de Zaragoza**. Comunicación Oral. Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio (EMERGE 2014). Valencia, Septiembre 2014.
- [2] J. Peña-Poza, F. Agua, J.F. Conde, P. De San Pío, S. García Ramírez, J.M. Gálvez Farfán, J.M. Moreno Martín, M. González Rodrigo, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Air quality assessment and protection treatments impact on the collection of the Museo Naval (Madrid, Spain)**. Comunicación Oral. International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage II. Red TECHNOHERITAGE. Sevilla, Junio 2014.
- [3] A. Llorente-Alonso, J. Peña-Poza, J.F. Domínguez, C. Gil, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Evaluation of environmental conditions of the Museo del Ejército (Toledo, Spain) by means of Sol-Gel optical sensors**. Comunicación Oral. International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage I. Red TECHNOHERITAGE. Santiago de Compostela, Octubre 2012.
- [4] J. Peña Poza, M. García Heras, A. Laudy, E. Modzelewska, M.A. Villegas. **Aplicación de sensores ambientales para la conservación preventiva de bienes culturales en el Palacio Museo de Wilanów (Polonia)**. Comunicación Oral. 18th International Meeting on Heritage Conservation. Granada, Noviembre 2011.
- [5] M.A. Villegas, A. Llorente, J. Peña Poza, M. García Heras. **La química para preservar el patrimonio histórico**. Comunicación Oral Invitada. Expoquimia. Cafés Científicos del CSIC. Barcelona, Noviembre 2011.
- [6] M.A. Villegas, M. García-Heras, J.M^a. Rincón, F. Agua, J.F. Conde, T. Palomar, J. Peña-Poza, A. Guinot, J. Pérez, A. Llorente. **Conservación de vidrios y materiales cerámicos históricos y monumentales**. Comunicación Oral. I Reunión Red Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio, Technoheritage. Madrid, Junio 2011.

- [7] M.A. Villegas, M. García Heras, F. Agua Martínez, J.F. Conde Moreno, T. Palomar Sanz, J. Peña Poza. **Arqueometría y conservación de vidrios y materiales cerámicos**. Póster. Jornadas sobre Investigación en Conservación del Patrimonio Cultural en España. Madrid, Marzo 2010.
- [8] J. Peña-Poza, T. Palomar, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Evaluation of environmental parameters in the Wilanów Palace: strategies for archaeological and historical heritage conservation**. Comunicación Oral. Workshop on Approaches of recent European East-West cooperation on archaeological heritage. Madrid, Diciembre 2009.
- [9] J. Peña-Poza, T. Palomar, J.F. Conde, F. Agua, M. García-Heras, M.A. Villegas. **Aplicación de la tecnología de sensores ambientales a la biblioteca Tomás Navarro Tomás (CCHS) y evaluación de las condiciones de conservación de sus fondos documentales**. Comunicación Oral. X Reunión de la Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural. Granada, Octubre 2009.

Esta tesis doctoral ha sido realizada en el Instituto de Historia, Centro de Ciencias Humanas y Sociales (CCHS), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid.

El autor, Javier Peña Poza, agradece la financiación parcial del Proyecto bilateral CSIC-Academia Polaca de Ciencias ref. 2008PL0021 "Sensores para parámetros ambientales que afectan la conservación de los materiales históricos"; Programa Consolider Ingenio 2010 ref. TCP-CSD 2007-00058 "Programa de investigación en tecnologías para la valoración y conservación del Patrimonio"; Programa de la Comunidad de Madrid Geomateriales ref. S2009/MAT-1629 "Durabilidad y conservación de geomateriales del Patrimonio construido"; y Proyecto del Ministerio de Economía y Competitividad ref. HAR2012-30769 "Nuevas metodologías en la gestión museológica: una implementación del Plan Nacional de Conservación Preventiva", así como el apoyo profesional de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (TechnoHeritage).

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento a la Dra. M^a Ángeles Villegas Broncano, directora de esta tesis, por ayudarme a dar mis primeros pasos en el campo de la investigación, por sus innumerables consejos, por mostrarme que existe el maravilloso mundo de los sensores ambientales, y por su infinita paciencia a la hora de corregir mi redacción.

A la Catedrática Dra. M^a Teresa Sevilla Escribano, tutora de esta tesis, por su dedicación y seguimiento, por estar siempre disponible y estimularme periódicamente para que avanzáramos, aunque siempre fuera más lento de lo deseado.

En el registro de datos y el desarrollo de esta tesis han colaborado muchas personas de diversas instituciones sin las que no hubiera sido posible su realización.

A Elżbieta Modzelewska (Manager del Departamento de Conservación) y Agnieszka Laudy, por guiarnos a través del Palacio Real de Wilanów (Varsovia) e indicarnos las posiciones más interesantes para la instalación de los sensores.

A M^a Carmen González Peñalver (Subdirectora General de Obras e Infraestructuras del CSIC), José Antonio Ocaña Martínez (Jefe del Servicio de Patrimonio del CSIC) y Javier Cremades (Rector de la iglesia del Espíritu Santo), por la autorización y acceso a todas las dependencias de la Sede Central del CSIC y de la iglesia del Espíritu Santo para instalar los sensores y registrar su respuesta.

Al General Director Antonio Izquierdo García, Carmen Pérez de Andrés (Directora Técnica del Museo del Ejército) y Juan Fernando Domínguez Vargas (Departamento de Conservación Preventiva y Restauración), por guiarnos a través del inmenso Museo del Ejército en el Alcázar de Toledo y facilitarnos la recopilación de las medidas.

A Juan Manuel Monasterio (Director del Museo Comarcal de Molina de Aragón) y a José Antonio Martínez, por su ayuda e interés en esta investigación y por autorizar la instalación de los sensores en las dependencias del Museo.

Al Coronel Director del Museo y Biblioteca Histórica de la AGM Herminio García Ferreras, al Subteniente José Antonio Tolosana Mateo (Biblioteca Histórica de la AGM), al Sargento Primero Jesús González Amador (Secretario de Dirección del Museo de la AGM) y al Cabo José Manuel Lasmarías López (Custodio del Museo de la AGM), por gestionar diligentemente nuestro acceso a las dependencias de la Academia General Militar de Zaragoza, a su Museo y Biblioteca Histórica, lo que nos permitió realizar muchas evaluaciones en ambientes y fechas distintas en una misma zona, y por lo buenos ratos de camaradería que compartimos.

A Emilio Cabanes Miró (Director General de la Fundación Centro Nacional del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de La Granja) y a la Dra. Cristina Gil Puente (Profesora de la Escuela Superior del Vidrio), por enseñarme la historia del vidrio a través de su Museo Tecnológico del Vidrio y estar siempre dispuestos a realizar nuevas colaboraciones.

Al Almirante Director del Museo Naval José Antonio González Carrión, a Ana Ros Togores y Susana García Ramírez (Jefas de Conservación Preventiva), al Teniente de Navío José M^a Gálvez Farfán (Restaurador) y a Mercedes González Rodrigo (Restauradora), por autorizar y colaborar activamente en la instalación de los sensores en la exposición permanente y en las temporales del Museo Naval de Madrid, y por su interés y dedicación personal en esta colaboración científica.

A Álvaro Llorente Alonso, por las innumerables jornadas de trabajo codo con codo en el laboratorio desarrollando tanto los sensores como las unidades portátiles de medida, por esos atascos mañaneros y por tantos momentos inolvidables compartidos.

Al Proyecto Bilateral CSIC-Academia Polaca de Ciencias ref. 2008PL0021 por su financiación, que facilitó llevar a cabo la investigación en un lugar tan lejano como Varsovia.

Al Programa Consolider Ingenio 2010 ref. TCP-CSD 2008-00058, por el contrato por obra y servicio que me abrió las puertas para poder investigar en el CSIC.

Al Programa Geomateriales ref. S2009/MAT-1629, por facilitarme el contacto con otros investigadores de diversas especialidades con los que colaborar, y por la financiación parcial de los gastos de funcionamiento.

Al Proyecto del Ministerio de Economía y Competitividad ref. HAR 2012-30769, gracias al cual se ha sido posible financiar y llevar a cabo la última parte de las evaluaciones ambientales.

A Manuel García Heras, Fernando Agua Martínez, Juan Félix Conde Moreno, Teresa Palomar Sanz y Javier Pérez Lobato del Grupo de Investigación *Cultura Material y Patrimonio* (CERVITRUM), por tener siempre la puerta de sus despachos abiertas, por sus consejos en el ámbito científico, por su ayuda a la hora de interpretar los resultados, redirigir trabajos, ayuda para la edición de gráficos o imágenes y, en ocasiones, por ayudarme a desconectar e iniciarme en el mundo del pádel.

A Charo, José Manuel, Víctor, Vanesa, Nuria, Carmina y Enrique, que transformaron mañanas complicadas en amenos desayunos; así como a tantas personas del Instituto de Historia y del Centro de Ciencias Humanas y Sociales por sus sonrisas a primera hora de la mañana, subiendo en el ascensor o al cruzarnos por los pasillos, y que dan esa energía necesaria para seguir adelante.

A mis padres y hermano que soportaron mi adolescencia, a mi tía Isabel que sufrió todos mis agobios universitarios y a mi novia que me ha aguantado durante mi postgrado. Gracias a todos por haberme dado tanto sin pedir nada a cambio.

A Fran, Sonia, Tamara, Alfredo, Ros y Antonio por ser capaces de sacar lo mejor de mí y por su apoyo incondicional, por escuchar mis eternas charlas sobre los sensores, por llevarme al cine a ver películas con finales inesperados, por sacarme de casa cuando diluviaba en la calle, por mantener esas charlas hasta las tantas de la madrugada y compartir conmigo parte de vuestras vidas a lo largo de estos años de tesis.

A todos los que habéis apoyado esta tesis y a los que os suscita interés:

MUCHAS GRACIAS.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. La conservación de los bienes culturales	3
1.2. Los sensores Sol-gel	13
1.2.1. El procedimiento Sol-gel	13
1.2.2. La tecnología de sensores Sol-gel	18
1.2.3. Antecedentes de la aplicación de sensores Sol-gel de pH para evaluaciones ambientales	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. Hipótesis	25
2.2. Objetivos generales	25
2.3. Objetivos concretos	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. Materiales, métodos y equipos de medida	29
3.2. Preparación de los sensores	31
3.3. Validación de los sensores. Ejemplo de validación	35
3.4. Calibración de los sensores. Ejemplo de calibración	39
3.5. Trabajos de campo. Evaluaciones ambientales en lugares de interés del Patrimonio Cultural y otros	42
3.5.1. Palacio Real Museo de Wilanów (Varsovia, Polonia)	43
3.5.2. Iglesia del Espíritu Santo (Madrid)	46
3.5.3. Sede Central del CSIC (Madrid)	50
3.5.4. Museo del Ejército (Alcázar de Toledo)	53
3.5.5. Museo Comarcal de Molina de Aragón (Guadalajara)	57
3.5.6. Museo de la Academia General Militar (Zaragoza)	59
3.5.7. Biblioteca Histórica de la Academia General Militar (Zaragoza)	64
3.5.8. Fundación Centro Nacional del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de La Granja (Segovia)	69

3.5.9. Museo Naval (Madrid).....	73
3.5.10. Domicilios particulares en las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha	76
3.6. Tratamiento de resultados.....	78
 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	 81
4.1. Palacio Real Museo de Wilanów (Varsovia, Polonia).....	84
4.2. Iglesia del Espíritu Santo (Madrid).....	87
4.3. Sede Central del CSIC (Madrid)	91
4.4. Museo del Ejército (Alcázar de Toledo).....	95
4.5. Museo Comarcal de Molina de Aragón (Guadalajara)	100
4.6. Museo de la Academia General Militar (Zaragoza).....	103
4.7. Biblioteca Histórica de la Academia General Militar (Zaragoza)	114
4.8. Fundación Centro Nacional del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de La Granja (Segovia)	121
4.9. Museo Naval (Madrid)	128
4.10. Domicilios particulares en las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha	139
4.11. Respuesta óptica de los sensores de pH (tiempo de respuesta)	144
4.12 Durabilidad químico-física de los sensores de pH (tiempo de vida útil)	146
4.13. Regeneración y reversibilidad de los sensores de pH	147
4.14. Estudio económico de viabilidad	149
4.15. Preindustrialización de los sensores de pH y transferencia de tecnología	150
 5. CONCLUSIONES	 153

6. PROYECCIÓN FUTURA DE LA INVESTIGACIÓN, BENEFICIOS CONCRETOS Y APLICACIONES POTENCIALES.....	159
---	------------

7. BIBLIOGRAFÍA.....	165
-----------------------------	------------

ANEXO I. Evolución del pH en función del tiempo de exposición en cada una de las posiciones estudiadas.....	175
--	------------

ANEXO II. Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Estudio Tempore S.C.	301
---	------------

ANEXO III. Apoyo tecnológico del Instituto de Historia (CSIC) a la empresa Estudio Tempore S.C.	311
---	------------

ANEXO IV. Apoyo tecnológico del Instituto de Historia (CSIC) a la ETSI Industriales (UPM)	315
--	------------

ANEXO V. Informe enviado a la empresa ABB	319
--	------------

ANEXO VI. Presupuesto enviado a la empresa SIT-Spain	325
---	------------

ANEXO VII. Informe realizado por Innocash	329
--	------------

ANEXO VIII. Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Silcheck S.A.	335
--	------------

ANEXO IX. Estimación de costes enviada a la empresa Materias Primas Abrasivas S.L...	345
---	------------

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La conservación de los bienes culturales

Actualmente la conservación del Patrimonio Cultural se entiende como el conjunto de todas las acciones encaminadas a su restauración (conservación curativa) y preservación futura (conservación preventiva). Cada vez cobra más sentido llevar a cabo una adecuada conservación preventiva que evitará o minimizará en el futuro intervenciones de restauración, siempre más agresivas, o activas, o directas sobre el bien cultural.

En el presente trabajo la conservación preventiva del Patrimonio Cultural constituye la motivación de los objetivos científicos. Por ello, antes de exponer el papel de los sensores ambientales de pH en la conservación preventiva de este patrimonio, es necesario aclarar los conceptos básicos que la rigen.

Antecedentes de la conservación preventiva

Los antecedentes más remotos sobre la conservación preventiva se remontan al año 1930 en que se celebró en Roma la Conferencia Internacional para el Examen y la Preservación de la Obras de Arte y se publicó en 1931 la Carta del Restauo sobre bienes inmuebles. Ese mismo año tuvo lugar la Conferencia Internacional para la Conservación del Patrimonio Artístico y Arqueológico en Atenas, de la que resultó la Carta de Atenas acerca de monumentos y bienes culturales arqueológicos.

En 1932 se inició la publicación de *Technical Studies in the Field and Fine Arts*, el precursor de la prestigiosa revista *Studies in Conservation*. Más tarde, en 1950, la UNESCO organizó el *International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works* (ICC), y a partir de él el ICOM (*International Council of Museums*) para la conservación en museos y el ICOMOS (*International Council on Monuments and Sites*) para la conservación de monumentos. El ICOM estaba formado por diversos comités; uno de ellos, constituido a partir de diversos grupos de trabajo, dedicado a la conservación. La reunión de los grupos de trabajo dedicados a Iluminación y Control Climático, a Control del Biodeterioro y a Protección de Obras de Arte Durante su Transporte, dio lugar a un grupo de trabajo sobre Conservación Preventiva.

Habría que esperar hasta 1992 para que se organizara la Primera Reunión Internacional Monográfica de Conservación Preventiva, que tuvo lugar en París.

Definiciones

La conservación preventiva es una estrategia basada en un método de trabajo sistemático que tiene por objeto evitar o minimizar el deterioro mediante el seguimiento y control de los riesgos del deterioro que afectan o pueden afectar al bien cultural, actuando sobre el origen de los problemas. Los aspectos más importantes relacionados con la conservación preventiva se resumen en los siguientes puntos:

- Enfoque de la intervención curativa o preventiva.
- Alcance de la intervención directa sobre los bienes culturales o indirecta sobre los factores del medio.
- Escala de la intervención aplicada al bien cultural: individual, colección, museo, monumento, conjunto histórico, patrimonio regional, etc.

Plan Nacional de Conservación Preventiva

De entre los Planes Nacionales sobre bienes culturales, el Plan Nacional de Conservación Preventiva nació en marzo de 2011 [1] con vocación de fomentar la coordinación de esfuerzos y recursos de distintas administraciones para promover el desarrollo de la información e investigación científica y técnica, así como para facilitar el acceso al Patrimonio Cultural español.

El Plan Nacional de Conservación Preventiva tiene su antecedente en la Resolución de Vantaa del año 2000, que se celebró en Finlandia bajo los auspicios del ICCROM (*International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property*), organización intergubernamental que agrupa más de 100 Estados Miembros y 103 grandes Instituciones de conservación en calidad de Miembros Asociados [2]. En España la Resolución de Vantaa se implantó sólo a nivel parcial en los ámbitos profesional y organizativo, con un nivel legislativo exclusivamente autonómico, por lo que no alcanzó el nivel estatal deseable. En el mejor de los casos fue considerada en instituciones museísticas con un desarrollo muy limitado, a pesar de que se debería haber aplicado a todo tipo de bienes culturales muebles, inmuebles e inmateriales.

El método de trabajo del Plan Nacional de Conservación Preventiva se basa en el análisis de los bienes culturales, su estado de conservación, uso y gestión, el análisis de los riesgos de deterioro y su valoración; y el diseño de método de seguimiento y control, así como la definición de sus prioridades. Los principios fundamentales del plan se centran en controlar los riesgos de deterioro actuando sobre los factores del medio, definir prioridades respecto a los recursos a usar en medios y procedimientos; y utilizar la conservación preventiva en las instituciones como herramienta sostenible y aplicable prioritariamente a los bienes culturales.

Sin embargo, a la hora de elaborar el plan existía una ausencia casi total de documentación básica, por lo que para ello se consideraron los daños o pérdidas más evidentes en una primera aproximación:

- Manipulación o disposición inadecuadas de los bienes culturales.
- Actos antisociales.
- Condiciones ambientales adversas o inadecuadas.
- Negligencia en el seguimiento y control.

Los aspectos metodológicos del Plan Nacional de Conservación Preventiva quedaban recogidos en sus objetivos que, resumidamente, son los siguientes:

- Investigación para identificar y canalizar los riesgos.
- Investigación en métodos y técnicas de conservación.
- Definición de criterios y métodos de trabajo.
- Coordinación de actuaciones.
- Optimización de recursos.
- Formación y acceso a la información.

El plan fue elaborado por una comisión de 17 miembros y un coordinador del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE), Sección de Conservación Preventiva. Su desarrollo está previsto para 10 años en tres fases. En la primera se formó una comisión técnica de seguimiento y se definieron las partes de funcionamiento y coordinación. En la segunda se fijan los criterios y metodología, y en la tercera se realizan los proyectos e intervenciones previstas.

Los objetivos del plan se ejecutan por medio de unas líneas de actuación agrupadas en cuatro categorías:

- A. Propuestas de estudios e investigaciones: definición de modelos e instrumentos de implantación.
- B. Propuestas de proyectos piloto de conservación preventiva: proyectos piloto en instituciones museísticas, archivísticas y bibliotecarias; proyectos piloto en instituciones con patrimonio en uso (lugares de culto, colecciones privadas, edificios “Bien de interés cultural” BIC); proyectos piloto en bienes inmuebles (edificios históricos, conjuntos arquitectónicos, yacimientos arqueológicos, centros históricos); proyectos piloto en bienes culturales con valores naturales (cuevas de arte rupestre, claustros, jardines, parques, entornos y paisajes).
- C. Propuestas de formación: definición y desarrollo de líneas prioritarias de formación en conservación preventiva.
- D. Propuestas de difusión: definición y desarrollo de líneas prioritarias en difusión al público usuario y a profesionales.

Desde el punto de vista financiero, el Plan Nacional de Conservación Preventiva se desarrolla desde 2011 a 2015 con una asignación presupuestaria inicial de 7 millones de euros, que darían vida a 31 estudios, 17 proyectos de conservación preventiva, 64 cursos de formación y 32 iniciativas de difusión. Se espera que el presupuesto se materialice con aportaciones en igual cantidad procedentes del Ministerio de Cultura, las Comunidades Autónomas, las Administraciones Locales, la Iglesia Católica y diversas Fundaciones y Asociaciones. La distribución presupuestaria, en principio, se ajusta a las cantidades indicadas en la tabla 1.

La efectividad del Plan Nacional de Conservación Preventiva se evaluará por un sistema de indicadores de valoración entre los que se encuentran la calidad técnica y científica de los objetivos alcanzados, la aplicabilidad de los modelos metodológicos desarrollados, el cumplimiento de la inversión prevista y el cumplimiento de la cofinanciación propuesta. Esta evaluación será llevada a cabo por la Comisión Técnica de Seguimiento del plan y el periodo inicial de validez y revisiones será de 10 años, revisándose los objetivos alcanzados cada cinco años.

Tabla 1. Distribución presupuestaria para las líneas de actuación del Plan Nacional de Conservación Preventiva [1].

CONCEPTO	INVERSIÓN (€)
Estudios e investigaciones	553.000
Planes de conservación preventiva	5.433.000
Formación	614.000
Difusión	444.000
Total	7.044.000

La conservación preventiva en bienes muebles está directamente relacionada con el control o evaluación de las condiciones ambientales: temperatura, humedad relativa, contaminación, iluminación, ruido, plagas, así como con las condiciones de exposición, almacenaje, mantenimiento y manipulación que, a su vez, dependen de las acciones de limpieza y revisiones periódicas. Por otro lado, la conservación preventiva en bienes inmuebles se regula mediante planes especiales, de gestión, de ordenamiento urbano y de protección de centros históricos. En este tipo de bienes culturales existen una serie de amenazas comunes como son la presión urbanística, turística y demográfica, el cambio climático, los desastres naturales y los aspectos de seguridad en los edificios.

Estrategias de conservación preventiva

Como se ha indicado anteriormente, el modo más inmediato de ejecutar una conservación preventiva de los bienes culturales consiste en la evaluación y control de las condiciones ambientales. Esto conlleva el conocimiento previo de los aparatos que pueden ser útiles para evaluar el ambiente, y la tasación de su utilidad y coste; y, finalmente, la realización de una gestión apropiada de los datos y resultados que se obtienen tras la evaluación ambiental, para llegar a unas recomendaciones para el control efectivo de los parámetros ambientales y/o de las condiciones reales de conservación de los bienes culturales.

En cuanto a la evaluación y control de las condiciones ambientales, existen antecedentes muy significativos de buenas condiciones de conservación natural de bienes culturales después de miles de años, por ejemplo en enterramientos egipcios y cuevas con pinturas rupestres. Asimismo, se comprobó que los métodos de conservación de la *National Gallery* de Londres para las pinturas durante la Segunda Guerra Mundial, fue muy apropiada. Estos métodos se basaban en el criterio de la máxima estabilidad (temperatura, humedad relativa, etc.), de modo que estas recomendaciones influyeron bastante en los criterios de control microclimático en museos [3].

Sin embargo, la implantación de los criterios de máxima estabilidad no siempre resulta sencilla, si no imposible, y a veces incluso peligrosa por lo perjudicial que puede resultar a los bienes culturales adaptados precisamente a condiciones climáticas y de almacenaje o de exposición muy distintos. De hecho los inmuebles, como bienes culturales y como contenedores de otros bienes culturales, son sistemas complejos en los que los parámetros ambientales se interrelacionan. Por lo tanto, constituyen un sistema ecológico que debido a la inestabilidad de los parámetros ambientales necesita un control artificial permanente. Los principales parámetros ambientales que se interrelacionan en la conservación preventiva de

los bienes culturales son la humedad (provoca la degradación de los materiales orgánicos, la corrosión de los metales y la proliferación de organismos biodegradables), la temperatura (modifica la velocidad de la actividad biológica y de las reacciones químicas), la iluminación (degrada los materiales y su coloración, sobre todo), la ventilación (altera la humedad relativa, la temperatura y la penetración de contaminantes) y los contaminantes corrosivos (degradan los materiales).

En consecuencia, es necesario desarrollar metodologías adaptadas a cada caso que permitan establecer unas condiciones óptimas, según las características de los materiales, el museo, el edificio, la ciudad, el clima, etc.

Condiciones ambientales óptimas para la conservación preventiva

Humedad relativa

Se recomienda el intervalo de 45 a 65%, con oscilaciones diarias menores de $\pm 2-3\%$, sin superar la variación anual. La humedad relativa óptima es $55 \pm 5\%$ a una temperatura de $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Los metales se consideran un caso especial y deben conservarse a ser posible entre un 15-30% de humedad relativa; los cueros y las pieles a 35-58% y las fotografías a color a 25-35%.

Temperatura

La temperatura óptima de conservación de bienes culturales se fija en $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$, con oscilaciones diarias no superiores a $1,5^{\circ}\text{C}$. Es importante señalar que los bienes culturales que se han conservado en condiciones de temperatura extrema o muy diferentes de las que se pretenden, deben aclimatarse lentamente con un máximo cambio gradual semanal de $\pm 5\%$ de humedad relativa y $\pm 2^{\circ}\text{C}$ de temperatura.

Iluminación

La iluminación es un parámetro singular que influye en la presentación del bien cultural, afecta a la sensación visual del observador y a las características plásticas del bien cultural y produce daños irreversibles por acumulación de dosis. Los agentes de deterioro por iluminación son los efectos térmicos que producen, a su vez, efectos fotoquímicos. Estos efectos dependen de la irradiancia (parámetro que correlaciona la energía y el tiempo de exposición con la superficie afectada por la iluminación), el tiempo de exposición, la distribución espectral de la fuente de luz y la naturaleza del objeto iluminado. Del espectro electromagnético completo, las radiaciones de longitud de onda inferior a 380 nm producen reacciones químicas que pueden ser perjudiciales para la conservación de los bienes culturales, por lo que deben restringirse por debajo de $75 \mu\text{m}/\text{lumen}$. Por otro lado, las radiaciones de longitud de onda superior a 760 nm producen efectos térmicos y reacciones químicas, también no deseables para la conservación de los bienes culturales. En consecuencia, la iluminación idónea se debe controlar mediante filtros especiales que eviten la degradación de los materiales por efectos fotoquímicos, que ejercen procesos sinérgicos con la humedad relativa, la temperatura y la contaminación.

Con estas premisas, los niveles de iluminación máxima deben restringirse a 50 lux para los objetos más vulnerables (acuarelas, tejidos, pigmentos, dibujos, fotografías a color,

pergaminos, animales naturalizados, etc.); a 75-200 lux para los objetos de sensibilidad media (grabados en blanco y negro, fotografías, policromías, óleos, materiales lacados, marfil, etc.); y a 300 lux para los objetos de baja sensibilidad (cerámica, porcelana, vidrio, etc.). Atendiendo al tipo de exposición, los objetos sensibles expuestos en vitrinas deben disponer de apagado automático de iluminación o cortinas protectoras de la luz ambiente; y si no se exponen, deben permanecer a oscuras o con la mínima iluminación posible. En general, es aconsejable prescindir de la iluminación natural, debido a su composición espectral variable y de difícil control. Respecto a la iluminación artificial hay que tener en cuenta que los sistemas incandescentes producen efectos térmicos indeseables y emiten radiación UV alrededor de 75 $\mu\text{W}/\text{lumen}$; los fluorescentes provocan menor efecto térmico y emiten radiación ultravioleta de 49 $\mu\text{W}/\text{lumen}$, aproximadamente; y los halógenos emiten radiaciones UV de unos 100 $\mu\text{W}/\text{lumen}$.

Nivel acústico

El nivel acústico de evaluación (NAE) [4] en cuanto a zonificación considera que para lugares de ámbito cultural/religioso y educativo debe situarse entre 30 y 40 dB, mientras que en las zonas de pasillos, aseos y acceso común entre 40 y 50 dB. Por lo tanto, el NAE debe controlarse en museos, palacios, lugares de culto, edificios públicos de interés cultural, etc. entre 30 y 50 dB.

Ventilación

La ventilación es esencial para evitar el estancamiento localizado que pueda favorecer la proliferación de microorganismos y condensaciones. Los procedimientos habitualmente de control de la ventilación son:

- Apertura de ventanas o puertas, que puede ser perjudicial por la entrada de contaminantes exteriores.
- Los sistemas de ventilación forzada, que mantienen estables la humedad relativa y la temperatura, para lo cual la velocidad del aire debe ser menor de 0,3 m/s.

Los factores que determinan la velocidad del intercambio de aire de un edificio son la infiltración de aire por grietas y pequeñas aberturas, la ventilación natural controlada y la ventilación mecánica y/o automática. Las estrategias de ventilación a tener en cuenta por la conservación de los bienes culturales se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Control pasivo de los contaminantes y ventilación natural.
- Instalación de unidades de filtración portables o temporales.
- Filtración local de un determinado espacio.
- Control inteligente de la ventilación.
- Instalación de sistemas completos de aire acondicionado con filtros de carbono activo.
- Instalación de sensores específicos de la acidez ambiental, como se verá más adelante.

En la tabla 2 se indican las ventajas e inconvenientes de las diferentes medidas de control de la ventilación.

Tabla 2. Ventajas e inconvenientes de las diferentes medidas de control de la ventilación.

MEDIDA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Reducción de la infiltración del aire	Fácil, bajo coste y mantenimiento Útil para edificios con aire acondicionado y ventilación natural	No útil si la ocupación humana requiere más ventilación que la de control de contaminantes
Situación apropiada de entradas de aire	Bajo coste y mantenimiento Se puede aplicar en edificios con aire acondicionado y ventilación natural	Puede prevenir la ventilación cruzada en los edificios con ventilación natural En edificios con aire acondicionado el cambio de entrada de aire puede ser difícil
Control inteligente de la ventilación	Se mantiene una ventilación mínima necesaria para el confort humano Proporciona ahorro energético	Puede ser inefectiva si la ocupación humana es muy elevada Son necesarias revisiones y calibraciones regulares
Aumento de la superficie específica	Solución pasiva y de bajo mantenimiento	Los cambios pueden ser difíciles y caros También pueden ser inconvenientes para la exhibición de los BBCC
Introducción de superficies más absorbentes	Solución pasiva y de bajo mantenimiento Se pueden usar ladrillos y yeso que son materiales comunes Útil para el diseño de nuevos edificios o espacios	Los materiales seleccionados pueden no coordinarse con el diseño y la apariencia de los BBCC No aceptable en edificios históricos
Unidad de filtración portable	Muy efectivo para espacios pequeños, exposiciones temporales, etc.	El equipo está físicamente presente en la sala y puede ocasionar ruidos
Filtración local	Menor coste que un sistema completo de acondicionamiento Procedimiento efectivo de acondicionamiento para los BBCC más vulnerables En edificios antiguos o históricos puede ser una solución sencilla	Se requiere que los BBCC se exhiban juntos y que sean de tipo semejante Es preciso que la zona se aisle del resto del edificio
Aire acondicionado completo con filtración de C activo	Permite un control preciso de todas las zonas del edificio	Alto coste de instalación, energético y de mantenimiento

Vitrinas

El uso de vitrinas es un recurso apropiado para mantener unas condiciones especiales de conservación y exposición. En las vitrinas la iluminación debe estar exenta de efectos térmicos y se deben evitar materiales o sustancias que emitan contaminantes. También es recomendable incluir absorbentes para amortiguar las oscilaciones de la humedad relativa y llevar a cabo una ventilación controlada periódica.

Contaminantes corrosivos

Cuando se considera la conservación de bienes culturales en interiores hay que tener en cuenta la incidencia que sobre ellos puede ejercer la presencia de contaminantes. Esta presencia está relacionada con los siguientes aspectos: la ventilación necesaria para la salud y

el confort humanos, el control de partículas en suspensión, la situación de las entradas de aire, el diseño de los sistemas de ventilación, la elección de materiales para filtros, el uso de inhibidores de la corrosión de los materiales en fase de vapor y la instalación de sensores.

Los contaminantes pueden proceder tanto del exterior (entran al ventilar) como del interior, por ejemplo, los producidos por el metabolismo humano y de animales, por la combustión y el cocinado, a partir de materiales y productos químicos, de los propios materiales de construcción del inmueble y de los objetos contenidos en el inmueble, incluidos los bienes culturales, las vitrinas, los muebles, etc.

Los contaminantes más habituales del aire y sus principales efectos degradantes se resumen en la tabla 3. Como se puede comprobar hay contaminantes muy frecuentes que no se han considerado. Es el caso del CO₂, CO, los clorofluorocarbonatos (CFCs) y los compuestos orgánicos volátiles. Estos contaminantes no suelen afectar la conservación de los bienes culturales, aunque sí afectan a la salud humana, a los seres vivos y al ambiente y, por tanto, también deberían evitarse o minimizarse. La reducción de los niveles de contaminantes del aire es una de las tareas más importantes a la hora de preservar el Patrimonio. Cuando los contaminantes proceden del exterior es necesario tener en cuenta la absorción por parte de las superficies del edificio, la reducción natural y mecánica de la velocidad de ventilación y la incorporación de filtros en el sistema de gestión del aire. Por otro lado, cuando los contaminantes proceden del interior, hay que considerar cuidadosamente la elección de los materiales, acabados y muebles para que no produzcan emisiones peligrosas; facilitar la extracción del aire de las actividades contaminantes; adicionar materiales que actúen como absorbentes; y aumentar y controlar la velocidad de ventilación.

En años recientes se han comercializado sustancias que actúan como inhibidores de la corrosión en fase de vapor, especialmente indicados para la conservación preventiva de metales y aleaciones. Estas sustancias son inhibidores de capa electrolítica secundaria. Es decir, disminuyen los procesos químicos y físicos en la capa de electrolitos que se adhiere en la intercara agua-metal. No se encuentran *a priori* en la capa de electrolitos, sino que se generan en ella químicamente. Su funcionamiento es el siguiente: son sólidos cristalinos cuya fase de vapor se expande por el volumen o recinto a controlar, por ejemplo una vitrina, o una caja de almacenamiento, o un estuche de exposición. Se adhieren a la superficie del metal a proteger formando una capa monomolecular, tanto en áreas anódicas como catódicas. Las moléculas de estos inhibidores de la corrosión tienen tres partes bien diferenciadas: el núcleo de la molécula, una parte responsable de la adsorción sobre la superficie metálica y otra parte responsable del espesor del inhibidor y de la no-penetrabilidad por parte de los iones agresivos. La actuación de los inhibidores transcurre en las siguientes etapas:

- Formación de una capa de productos de corrosión protectores.
- Formación de una capa pasivante.
- Adsorción de una película sobre el metal.
- Formación de precipitados protectores.

Los factores que intervienen en la reactividad de los inhibidores de la corrosión son la temperatura, el pH y la naturaleza de la capa. Algunos inhibidores comerciales se basan en

compuestos como el nitrato de diácidohexilamonio, el benzoato de ciclohexilamonio y el nitrato de diisopropilamonio.

Tabla 3. Contaminantes del aire y su efecto en los materiales.

AGENTE	EFFECTOS	FUENTE DEL CONTAMINANTE
SO ₂	Empaña metales Daña pinturas y colorantes Fragiliza y decolora el papel Reduce la resistencia de los tejidos Ataca los materiales fotográficos	Ambiente externo Combustión de carbón y aceite Actualmente escaso
NO ₂	Aclara los tintes textiles Reduce la resistencia de los tejidos Daña las películas fotográficas	Ambiente externo Combustión de gas Descomposición del nitrato de celulosa
O ₃	Agrieta la goma Aclara los tintes Ataca los materiales fotográficos Daña los libros	Ambiente externo Fotocopias e impresoras láser Filtros electrostáticos de partículas Electrocutadores de insectos
H ₂ S	Empaña metales (plata)	Ambiente externo Bioefluentes humanos Materiales de construcción y decorativos Madera y textiles Goma vulcanizada Materiales orgánicos de zonas anegadas Yacimientos arqueológicos
HCOOH	Corroe metales (Pb, Zn, Cu y aleaciones) Ataca materiales calcáreos Ataca especímenes mineralógicos Puede atacar papel, pigmentos y textiles	Madera y productos de madera Adhesivos Descomposición del acetato de celulosa
HCHO	Puede oxidarse a ácido fórmico	Productos de aglomerado de madera Resinas Algunos plásticos
Partículas	Ensuciamiento Decoloración Deposición de partículas reactivas y alcalinas	Ambiente externo, tráfico a motor, combustiones Público, pólen, velas, insectos, alfombras Superficies de yeso Biodeterioro y niebla salina

Instrumentos convencionales de evaluación de las condiciones ambientales

Termohigrógrafo

Mide la temperatura y la humedad relativa durante un tiempo preestablecido (generalmente una semana), y los datos quedan registrados en un papel. Consiste en un termómetro bimetalico de lámina enrollada en espiral, combinado con un higrómetro de cabello sensible a la humedad ambiental. El papel de registro se fija en un tambor conectado a un sistema de relojería accionado por cuerda. Los aparatos se mantienen siempre en el mismo lugar, aproximadamente a 1,5 m del nivel del suelo, y se calibran cada tres meses. El intervalo de temperatura es desde -10°C a 50°C, el de humedad relativa de 0 a 100%, y la precisión es de 1°C de temperatura y de 5% de humedad relativa. Actualmente también se dispone de termohigrógrafos digitales.

Termohigrómetro

Mide la temperatura y la humedad relativa. Son instrumentos portátiles a pilas, muy útiles para las mediciones puntuales ya que tienen tiempos de respuesta cortos. Al igual que los termohigrógrafos, existen en versión convencional analógica y digital.

Luxómetro

Mide la iluminancia o cantidad de luz que alcanza una superficie. La unidad de iluminancia es el Lux. Los luxómetros, tanto analógicos convencionales como digitales pueden medir en el intervalo de 1 a 700.000 lux con una precisión del 3%.

Medidor de la radiación UV

Mide la cantidad de radiación UV asociada a la luz incidente. La unidad correspondiente de cantidad de radiación UV es la energía UV (μW) por iluminación (lux) y superficie afectada (m^2). Es decir:

$$\text{Cantidad radiaciones UV} = \frac{\text{energía UV}(\mu\text{W})}{\text{iluminación}(\text{lux}) * \text{superficie}(\text{m}^2)}$$
$$(\text{lumen} = \text{lux} \cdot \text{m}^2)$$

Los medidores de la radiación UV comerciales suelen ser digitales.

Redes de sensores de temperatura, humedad relativa, luz visible y luz UV-A

Estas redes están compuestas por pequeños sensores inalámbricos que funcionan a pilas, un controlador y repetidores que captan y almacenan las señales emitidas por los sensores, y una aplicación informática de gestión de los datos. Las redes de sensores de estas características se pueden conectar a la intranet del edificio y se pueden también instalar en lugares remotos sin acceso a internet y conectarse de modo autónomo. La toma de datos se puede efectuar cada pocos segundos hasta unos 30 min. Los repetidores sólo se usan en el caso de que la comunicación entre los sensores y el controlador no se pueda realizar de forma directa. La aplicación informática puede mostrar en tiempo real los datos adquiridos y el estado de los sensores, así como realizar toda la gestión de los resultados.

Sonómetro

Mide los niveles de presión sonora de los que depende la amplitud, la intensidad acústica y su percepción: la sonoridad. Los sonómetros convencionales miden el nivel de ruido ambiental en un momento dado y su unidad es el decibelio (dB). Consiste en un micrófono con respuesta en audiofrecuencias (de 8 a 22.000 Hz), un circuito de procesamiento electrónico de la señal y una unidad de lectura. El intervalo usual de medida varía entre 50 y 110 dB (desde nivel confort a nivel umbral de dolor auditivo), con resolución de 0,1 dB y precisión de 2 dB. Normalmente los sonómetros almacenan los datos obtenidos y contienen varias curvas de ponderación, según la frecuencia del sonido a evaluar. Muchos sonómetros comerciales

pueden, además, integrar otros sensores de temperatura, humedad relativa y dirección y velocidad del viento. Asimismo, suelen incluir un software de gestión de datos.

Gestión de datos ambientales

La evaluación ambiental no termina con la recogida de datos, es necesario clasificarlos y estudiarlos con detenimiento para extraer conclusiones útiles a la hora de establecer pautas de conservación preventiva.

En primer lugar hay que distinguir los tipos de datos. Los valores extremos son los datos máximo y mínimo, y permiten deducir las perturbaciones. El valor medio es la media aritmética de los datos y caracteriza las condiciones dinámicas. Estos datos se suelen tomar durante un año para la temperatura y la humedad relativa, mientras que para la iluminación natural se toman datos continuos de iluminancia y de radiaciones UV. Para la iluminancia artificial se toman datos puntuales.

La toma de datos puntuales de cualquier parámetro es interesante en el caso de puntos con un interés particular (esquinas, zonas aisladas, colecciones específicas, zonas muy frecuentadas por visitantes, etc.) y para comparar con los parámetros medios y extremos. Resulta, asimismo, importante analizar las oscilaciones de los datos: las cíclicas (diarias, estacionales, anuales) y las ocasionales (debidas a los visitantes, limpieza, ventilación, etc.). El intervalo de oscilación establece la diferencia entre el valor máximo registrado y el valor mínimo registrado. En el análisis de las oscilaciones anuales hay que considerar los siguientes conceptos:

- Oscilación absoluta mensual: es la diferencia entre los valores absolutos del máximo y mínimo de todo el mes.
- Oscilación diaria: es la diferencia entre los valores máximos y mínimos de cada día.
- Oscilación horaria máxima: es la diferencia de un valor con el inmediatamente anterior, y da una idea de la velocidad del cambio de la magnitud.

La dispersión de los datos se analiza con la desviación estándar y es útil para comparar los datos de distintos puntos o de un punto en distintos períodos de tiempo.

1.2. Los sensores Sol-gel

1.2.1. El procedimiento Sol-gel

El procedimiento Sol-gel es un método experimental de preparación de materiales de muy diversa naturaleza que comenzó a extenderse a principios de los años 80 del pasado siglo. Sus primeras aplicaciones se utilizaron en la ciencia y tecnología de vidrios. En este método de preparación de vidrios se vislumbró un gran futuro por las ventajas que ofrecía como alternativa a la fusión tradicional y convencional. Sin embargo, no pasaron muchos años hasta que se demostró que la utilidad del procedimiento Sol-gel estaba restringida a la síntesis de componentes monolíticos de reducido tamaño, fibras, recubrimientos delgados, etc. En cualquier caso, este método se descartó para la obtención de vidrios de uso convencional,

como el vidrio plano para acristalamientos y el vidrio hueco para envases, en general. Simultáneamente, los vidrios o materiales vítreos que se preparaban por Sol-gel fueron cada vez más útiles e interesantes para aplicaciones especiales, sobre todo las relacionadas con sus propiedades ópticas.

Ventajas e inconvenientes del procedimiento Sol-gel

El procedimiento Sol-gel es una vía química de obtención de materiales a partir de suspensiones coloidales preparadas con compuestos metalorgánicos, principalmente.

Las ventajas del procedimiento Sol-gel se pueden resumir en los siguientes puntos [5]:

- Se pueden preparar materiales vítreos sin fundir sus componentes.
- La distribución de cationes se produce a escala molecular, con lo que se pueden obtener microestructuras muy uniformes e incluso evitar o atenuar problemas de separación de fases.
- Se pueden incorporar especies químicas en fase líquida en un determinado estado de oxidación que serían inestables a las temperaturas de la fusión convencional de vidrios.
- Es posible obtener vidrios ultrapuros ya que los precursores son reactivos químicos para análisis, o bien se pueden purificar previamente.
- Los materiales vítreos Sol-gel presentan una gran homogeneidad macroscópica y submicroscópica.
- Los materiales vítreos Sol-gel se pueden obtener a temperaturas mucho más bajas que los vidrios convencionales por fusión.

Junto a estas ventajas, hay que enumerar una serie de inconvenientes inherentes al procedimiento experimental Sol-gel:

- Coste elevado de los precursores (reactivos químicos) respecto a las materias primas comunes de los vidrios (óxidos y sales de calidad industrial).
- Tiempos de procesamiento lentos, especialmente cuando se pretende preparar componentes monolíticos, con el fin de evitar la generación y propagación de grietas y roturas, durante la fase de secado y densificación térmica.
- Propiedades mecánicas limitadas en comparación con las de los vidrios convencionales preparados por fusión, ya que los materiales vítreos monolíticos Sol-gel son aún más frágiles que los vidrios tradicionales.
- Restricción de las posibilidades de implementación para la fabricación industrial de vidrios, debido a los inconvenientes indicados anteriormente. Sólo los recubrimientos delgados, fibras y pequeños componentes monolíticos pueden fabricarse industrialmente.

Tanto las ventajas como los inconvenientes del procedimiento han configurado el ámbito de su aplicación en la investigación y en la innovación tecnológica. Así el método Sol-gel ha sido muy adecuado para producir elementos de pequeñas dimensiones, como lentes de contacto, láminas de sílice vítrea para circuitos integrados, varillas y preformas para fibras ópticas, etc. [6, 7]. En la fabricación de fibras el método Sol-gel ofrece la posibilidad de hilar

vidrios a temperatura ambiente a partir de alcóxidos metálicos [8]. Los recubrimientos delgados obtenidos por Sol-gel se aplican sobre una gran variedad de sustratos y con diversas funcionalidades ópticas, químicas, térmicas, mecánicas, eléctricas, etc. [9].

Métodos de preparación

Experimentalmente el método Sol-gel puede llevarse a cabo por dos vías:

- Primera: formación de un gel a partir de una suspensión coloidal o de un hidrosol de sílice [10, 11].
- Segunda: formación de un gel mediante la hidrólisis y policondensación de compuestos metalorgánicos en medio acuoso alcohólico [12].

Primera vía experimental: la sílice se aporta como una suspensión coloidal acuosa o como silicato en estado coloidal. También se pueden añadir sales metálicas disueltas en agua. De este modo se forma un hidrosol de micelas de sílice de 5-25 nm de diámetro, que se transforma en un gel mediante un proceso de desestabilización o gelificación. Durante la gelificación la viscosidad aumenta progresivamente hasta que la coagulación se completa y se forma un material rígido muy poroso. En ese momento la sílice pasa a ácido silícico, que polimeriza dando lugar a pequeñas partículas coloidales que se unen entre si y con los iones metálicos presentes. El gel reactivo formado se puede transformar en un material vítreo con un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 800°C. El agua atrapada en el gel se elimina térmicamente, aunque no por completo, y se obtiene el vidrio Sol-gel por densificación progresiva.

Segunda vía experimental: es el método más utilizado y parte de compuestos metalorgánicos, en su mayoría alcóxidos. Dichos alcóxidos se hidrolizan y policondensan para formar un gel [13]. Mediante un tratamiento térmico de densificación el gel evoluciona a una estructura vítrea.

La secuencia de reacciones es la siguiente:

1. Reacción de los alcóxidos metálicos y no metálicos. Generación de enlaces entre los componentes.
2. Reacción de hidrólisis. Los grupos -OR se sustituyen por grupos -OH.
3. Reacción de policondensación. Los grupos -OR y -OH se eliminan y se produce la transición a los óxidos correspondientes.

La reacción de policondensación puede producirse entre especies iguales o multicomponentes. En este último caso es necesario controlar la reacción de hidrólisis de cada componente, ya que cada una transcurre con una cinética diferente. Para obtener geles multicomponentes homogéneos es imprescindible favorecer la presencia simultánea de estados de hidrólisis semejantes de los distintos alcóxidos precursores. De este modo la policondensación posterior incluirá todos los componentes y se evitará la segregación de los que posean la cinética de hidrólisis más lenta. Experimentalmente se realiza en una primera fase la hidrólisis, independiente o conjunta, de los precursores con velocidad de hidrólisis

menor y, a continuación, se procede a la hidrólisis de los precursores con mayor velocidad de hidrólisis [14].

Tanto en los materiales obtenidos por la primera vía experimental como por la segunda, entre las partículas coloidales quedan atrapadas muchas moléculas de agua adsorbida, que forman puentes de hidrógeno con los grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) terminales de las partículas coloidales [15, 16]. Estas moléculas de agua se desorben durante el tratamiento térmico de densificación, siempre que encuentren un camino para difundirse hacia el exterior. En caso contrario quedan atrapadas en los poros cerrados del gel y, aunque no alteran la transparencia del vidrio Sol-gel ya que su diámetro es menor que la longitud de onda de la luz visible, pueden ocasionar la rotura del material si éste se trata térmicamente a una temperatura más elevada.

Factores que rigen la hidrólisis y policondensación en el proceso Sol-gel

Las propiedades y estructura de los materiales Sol-gel dependen de los siguientes factores:

- Relación molar H_2O /alcóxido

Esta relación afecta la polimerización y las posibilidades de conformación del gel [17, 18]. Para relaciones molares inferiores a 4, el valor estequiométrico para la hidrólisis del alcóxido de silicio, se obtienen cadenas poliméricas adecuadas para el estirado de fibras [19]. Para relaciones mayores de 4, las direcciones de policondensación se multiplican en las tres direcciones del espacio, y se favorece la formación de partículas con polimerización interna tridimensional.

- Relación ROH/alcóxido

Para facilitar la miscibilidad de los alcóxidos precursores y el agua de hidrólisis, se adiciona un alcohol, que también es importante para la disolución de sales en sistemas multicomponentes. El alcohol determina la adherencia y textura de los recubrimientos Sol-gel, ya que modifica la viscosidad, tensión-superficial y densidad del sol.

- pH del medio

Este factor es muy importante en la cinética de polimerización y, por lo tanto, determina la estructura del gel resultante, su morfología y velocidad de densificación [20]. De hecho se ha demostrado que el pH modifica el mecanismo y las velocidades de la hidrólisis y la policondensación de los alcóxidos [21, 22]. En medio ácido la velocidad de hidrólisis es proporcional a la concentración de ácido, alcóxido y agua; y en medio básico es proporcional a la concentración de base y alcóxido. En los soles con pH muy ácido la hidrólisis es una reacción rápida y la formación del gel (policondensación) es lenta. En medio alcalino la hidrólisis no es completa y la policondensación se puede solapar con la hidrólisis, de modo que se produce de forma repentina. El resultado son partículas de mayor tamaño que las que se forman en un medio ácido [23].

En general las características y prestaciones de los materiales vítreos obtenidos en medio ácido son más semejantes a las de los vidrios convencionales obtenidos por fusión. Además, la hidrólisis y policondensación ácidas evitan que se queden atrapados muchos grupos silanol $\equiv\text{Si-OH}$ y/o $\equiv\text{Si-OR}$ en la estructura polimérica y, por tanto, se minimiza el riesgo de que se produzcan grietas durante el tratamiento térmico de densificación, así como los problemas de impedimento estérico y generación de vías de evacuación durante la contracción que tiene lugar en el secado del gel.

La mayor dificultad que presenta la obtención de monolitos por el procedimiento Sol-gel es la formación de grietas durante el secado y tratamiento térmico. El calentamiento del gel debe llevarse a cabo muy lentamente para favorecer la difusión del agua adsorbida y los alcoholes. En caso contrario la brusca volatilización de esas sustancias, simultánea al cierre de los poros más próximos a la superficie, provocaría la fisuración y rotura del material.

- Temperatura

La influencia de la temperatura es decisiva en la preparación de materiales Sol-gel, ya que determina la gelificación y la velocidad de secado y densificación en el tratamiento térmico final. La gelificación se favorece con la temperatura por encima de la ambiente, que suele realizarse entre 30 y 800°C.

La conversión gel-vidrio o material vítreo

La transformación de un gel en un material vítreo se produce cuando tiene lugar la eliminación del agua y de los restos orgánicos del sol que no forman parte del material final. Esta transformación se puede llevar a cabo de los siguientes modos:

- Evolución de las partículas del gel a un material vítreo a una temperatura menor que el T_g del vidrio correspondiente convencional. Se trata de una polimerización química a temperaturas bajas o moderadas. Para un material de sílice pura se ha comprobado que la conversión gel-vidrio tiene lugar a 800°C aproximadamente, y su densificación completa se produce a unos 1000°C.
- Transformación del gel a un material vítreo o vitrocerámico mediante sinterización con o sin presión a temperaturas mayores de la T_g del vidrio correspondiente convencional, pero menor que su temperatura de fusión. En general este tipo de sinterización transcurre por un mecanismo de flujo viscoso.
- Fusión de las partículas del gel para obtener un vidrio por el procedimiento convencional o utilizando un calentamiento concentrado.

Los materiales vítreos así obtenidos por Sol-gel presentan una microestructura distinta de la de los vidrios obtenidos por fusión convencional. Su homogeneidad y distribución de tamaño de partículas es diferente; y sus velocidades de nucleación y cristalización son mayores que en los correspondientes vidrios convencionales, debido a que los cationes y los grupos hidroxilo están distribuidos más uniformemente por la estructura del gel.

1.2.2. La tecnología de sensores Sol-gel

Como se ha especificado anteriormente, los materiales vítreos obtenidos por Sol-gel poseen una estructura porosa, tanto más profusa cuanto menor es su grado de densificación térmica. Por lo tanto, la porosidad residual de dichos materiales se puede modular y controlar mediante la temperatura y duración del tratamiento térmico que se lleva a cabo después de la gelificación del sol [24, 25]. Estas características son comunes a todos los tipos de materiales Sol-gel: monolíticos, recubrimientos delgados, fibras, etc.

En el caso de los recubrimientos Sol-gel el tratamiento térmico de densificación es un proceso rápido, ya que su espesor suele variar entre unas pocas decenas de nanómetros hasta unos pocos micrómetros. Se trata, por tanto, de recubrimientos delgados que alcanzan un grado de densificación considerable a temperaturas moderadas/bajas (40-80°C) y en tiempos cortos (de unas horas a unos días). Esta ventaja se ha aprovechado desde hace algunas décadas para incorporar o dopar los recubrimientos Sol-gel con especies químicas muy variadas [26], e incluso con biomoléculas y microorganismos vivos. La principal aplicación de esos recubrimientos Sol-gel dopados se orientó a la preparación de sensores, fundamentalmente químicos y bioquímicos (biosensores) [27-34] así como en diversos materiales híbridos orgánico-inorgánicos también preparados por Sol-gel [35, 36].

Como es sabido, muchos colorantes orgánicos poseen propiedades ácido-base y de hecho se utilizan para la síntesis de indicadores de pH [37]. Muchos indicadores comunes de pH se pueden usar como especies ópticas activas en una matriz Sol-gel con fines de síntesis de sensores ópticos de pH [38-52]. Otro gran grupo de sensores Sol-gel de respuesta óptica son los que incorporan como dopante una especie luminiscente, ya sea orgánica o inorgánica (en general fluorescente) sensible a los cambios de pH [53-70].

La necesidad cada vez más frecuente de instrumentos de medida portátiles y miniaturizados ha impulsado el desarrollo de sensores adaptados a fibras ópticas integrables en tales instrumentos, especialmente cuando se pretende que las características de la señal óptica de la fase sensora se preserven en la distancia y el tiempo tanto como sea posible. Tanto las fibras de vidrio óptico como de plástico óptico pueden recubrirse con capas dopadas con una especie química sensible al pH obtenidas por Sol-gel, de modo que dicha fibra se transforma en un sensor óptico que puede miniaturizarse fácilmente [71-82].

Otro modo de preparar sensores de pH con fibras ópticas consiste en depositar un recubrimiento Sol-gel, que no contiene ningún dopante orgánico ni inorgánico, en el que se evalúan los cambios que se producen en las propiedades ópticas de dicha capa en función de los valores de pH a los que se exponen. Por ejemplo, los cambios de pH se correlacionan con la variación de transmisión, o de reflexión, o del índice de refracción, etc. del sensor de fibra óptica recubierto con la capa Sol-gel. O bien se cuantifica la modificación de las propiedades ópticas del conjunto formado por la fibra óptica y el recubrimiento Sol-gel cuando se exponen a un medio más o menos agresivo con un determinado pH [83-85].

Incorporación de las fases sensoras en las matrices Sol-gel

Las especies químicas sensibles a los cambios de pH, que actúan como fase sensora en los sensores Sol-gel, se incorporan a la red vítrea del material Sol-gel (en general, un recubrimiento delgado de unos cientos de nanómetros) ocupando huecos intersticiales y poros. Esto es, no se incorporan mediante enlaces químicos a la red vítrea, sino que quedan adsorbidas en las proximidades de las partículas policondensadas de la matriz (frecuentemente sílice pura). Gracias a esta situación, la fase sensora, que se encuentra en los poros y las zonas más externas del material Sol-gel policondensado, pueden entrar en contacto directo con los analitos del medio externo. En este caso, cualquier especie de características ácido/base, en cualquier estado físico, que se encuentre a su alcance. Esto explica que los sensores Sol-gel de pH no sean específicos de una determinada especie química ácido/base y que detecten simultáneamente todas las especies capaces de interactuar con la fase sensora y, por lo tanto, el pH detectado será la resultante de todas las posibles neutralizaciones más o menos parciales que tengan lugar en el medio a evaluar.

Lo que podría, en principio, considerarse como una importante falta de especificidad y/o de selectividad de los sensores Sol-gel de pH, puede utilizarse como una ventaja considerable a la hora de evaluar el pH global resultante de un determinado medio en el que incidan diversas fuentes de especies ácido/base y convenga conocer el efecto final sobre un tercer material o su interacción conjunta. En este trabajo la evaluación del efecto global y final de todas las especies ácido/base constituye uno de los objetivos.

Selección de la fase sensora

Cuando la fase sensora del recubrimiento Sol-gel que actuará como sensor es un colorante orgánico, por ejemplo un indicador común de pH, dicha fase sensora se podrá seleccionar de acuerdo con el intervalo de pH en el que se prevea que van a encontrarse los resultados de la evaluación. Así en el caso de pretender evaluar las condiciones idóneas de conservación de los materiales de interés histórico o patrimonial, interesa seleccionar un dopante que actúe como fase sensora en un intervalo de pH alrededor de las condiciones de neutralidad teórica ($\text{pH}=7,0$). Puesto que existen muchos colorantes orgánicos que pueden actuar como indicadores de pH y su características en disolución están bien estudiadas [39], solo será necesario ensayar su compatibilidad con el resto de los componentes del sol (en general un alcóxido de silicio, un alcohol, otro disolvente polar, agua y un ácido mineral); y, una vez introducido en el recubrimiento (en la red vítrea porosa Sol-gel), averiguar su intervalo de viraje aparente, que no tiene que coincidir exactamente con su intervalo de viraje en disolución acuosa. Se ha comprobado que las desviaciones de ambos intervalos de viraje no son demasiado grandes, pero casi siempre se producen, al menos para los indicadores de pH basados en colorantes azoicos [31, 86, 87].

Los cambios de color de la fase sensora cuando está incorporada en la matriz Sol-gel son, en general, semejantes a los que se pueden observar en disolución, si bien aparecen más atenuados debido a la pequeña concentración neta del colorante en la delgada capa, cuya composición es mayoritariamente sílice. Dichos cambios de color son debidos, como ocurre en fase líquida, a las diferentes formas tautoméricas del colorante o indicador correspondiente. En la mayoría de los casos se han observado tonos con porcentajes de pureza de color bajos

[31, 38]. Esto se atribuye a que en la estructura del material Sol-gel no todas las moléculas de la fase sensora tienen el mismo grado de accesibilidad al analito ácido/básico, ya que parte de ellas podrán estar en poros más o menos abiertos respecto al medio en el que se encuentra el analito, y otra parte podrán haber quedado atrapadas en poros cerrados o casi cerrados de la red vítrea y, por lo tanto, no virarán a la forma tautomérica correspondiente aún cuando el sensor se halle en contacto directo con el analito. Este hecho condiciona parcialmente el tiempo de vida útil del sensor, ya que, a medida que el material Sol-gel en el que están encapsuladas las moléculas de la fase sensora, pierde agua adsorbida y/o estructural (normalmente en forma de grupos silanoles $\equiv\text{Si-OH}$ terminales de la red vítrea), como consecuencia del secado, del tratamiento térmico o del envejecimiento en ambientes secos o de baja humedad relativa, aumenta el número de moléculas de la fase sensora que quedan atrapadas en poros cerrados y, en consecuencia, inhábiles para virar frente a cualquier analito ácido/básico del medio exterior.

1.2.3. Antecedentes de la aplicación de sensores Sol-gel de pH para evaluaciones ambientales

Como se ha indicado anteriormente la conservación preventiva no es más que una estrategia de conservación integral en la que se debe considerar el control de la temperatura interior, la reducción de la humedad relativa interior, la eliminación de las condensaciones de agua, la desviación del tráfico rodado, la instalación de acristalamientos protectores y la ventilación controlada. Para llevar a cabo estas acciones hay que controlar diversos parámetros como la temperatura, humedad relativa, luz, ruido y contaminantes. En lo que se refiere a la temperatura y humedad relativa existen dispositivos como los termómetros, termopares, higrómetros, termohigrógrafos y termohigrómetros. Para medir la luz se dispone de luxómetros de luz visible y medidores de la radiación UV; y para el control del ruido, sonómetros. Sin embargo, para el control de los contaminantes, considerado como un factor de deterioro global, no existe una tecnología comercializada que dé respuesta a esta necesidad de la conservación preventiva. Hace algunos años se abordó este reto con el estudio científico de sensores ambientales y su aplicación en casos reales del Patrimonio Cultural. Esta aplicación requería unas prestaciones especiales en cuanto a que dichos sensores debían ser de fácil manejo, que se pudieran utilizar en distintos casos y medios ambientales y que fueran duraderos y de bajo coste.

Los sensores ambientales preparados por Sol-gel a los que se refiere este trabajo se clasifican como sensores químicos de respuesta óptica, es decir, responden a los analitos (en este caso gases contaminantes de especies con características ácido-base) mediante una reacción química que da lugar a una variación de las propiedades ópticas del sensor, de modo que esta respuesta es medible y cuantificable, y puede utilizarse para la determinación cualitativa o cuantitativa de los analitos. Las ventajas de este tipo de sensores se resumen en los siguientes puntos:

- No se necesitan electrodos de referencia.
- No hay interferencias eléctricas.
- No es necesario que el reactivo inmovilizado esté en contacto con una fibra óptica.

- Se pueden reemplazar fácilmente.
- No existen riesgos eléctricos.
- Son muy estables respecto a la calibración.
- Pueden responder simultáneamente a más de un analito.
- Su potencial como dispositivos para contener información es mayor que en los electrodos.

A estas ventajas también hay que anteponer unos inconvenientes:

- Sólo funcionan si se desarrollan las fases apropiadas de los reactivos correspondientes.
- Pueden existir interferencias de fondo debidas a la luz ambiente durante su manipulación durante las medidas.
- Tienen un intervalo dinámico limitado (10^2) en comparación con los sensores eléctricos (10^6 - 10^{12}).
- Podrían presentar problemas de fotoestabilidad.
- Los tiempos de respuesta pueden ser mayores, pues se requiere una transferencia de masa desde los analitos a la fase sensora.

De todas las técnicas ópticas más comúnmente utilizadas en los sensores ópticos (espectroscopía de absorción visible y UV, fluorescencia y fosforescencia en modo emisión, bioluminiscencia, quimioluminiscencia, espectroscopía de reflexión interna y dispersión de luz láser), las espectroscopías de absorción/transmisión y la de emisión fluorescente son las más utilizadas en la caracterización de sensores Sol-gel de respuesta óptica [54, 56, 63, 86-93].

La justificación de la aplicación de los sensores Sol-gel de pH para la conservación preventiva de los bienes culturales reside en que dichos sensores pueden realizar una evaluación directa de los efectos de los ambientes ácidos, al posibilitar la determinación cualitativa o cuantitativa de las variaciones de pH que se producen en el aire cuando los gases contaminantes, de características generalmente ácidas, están presentes o se combinan con las microgotas de la humedad ambiental para formar ácidos fuertes como el H_2SO_4 (a partir de SO_2/SO_3) y el HNO_3 (a partir de los óxidos de nitrógeno NO_x). La presencia y el efecto de la lluvia ácida o de la deposición seca ácida son las causas más importantes y agresivas de la degradación de los materiales de los bienes culturales. Evidentemente cualquier desviación de las condiciones idóneas de la neutralidad teórica se traduce en un riesgo serio de alteración, deterioro, degradación o corrosión, dependiendo del nivel de interacción entre el ambiente contaminado y el material a preservar del Patrimonio.

En las investigaciones que constituyen el antecedente del presente trabajo, se vislumbró que los sensores Sol-gel de pH tendrían éxito en su aplicación para la conservación preventiva del Patrimonio, ya que los sensores demostraron ser reversibles, regenerables y reciclables. Asimismo, presentaban una estabilidad considerable, tanto química (a los productos químicos a cualquier pH y a los productos de limpieza) como mecánica (las capas sensibles no se rayan ni se despegan de los sustratos [31, 38, 94]. La sencillez de su uso también alentó su aplicación en evaluaciones en museos y otros edificios del Patrimonio, tanto en interiores como en exteriores. De hecho, se comprobó que era posible realizar evaluaciones cualitativas utilizando una escala de color y estimar el pH ambiental por simple comparación del sensor con dicha

escala de color. También era posible llevar a cabo evaluaciones cuantitativas mediante la elaboración y uso de curvas de calibrado que correlacionaban los contenidos de SO_2 del ambiente con la respuesta óptica del sensor, lo que permitía dar valores del pH aparente del aire en cada caso [72, 86]. El mismo procedimiento de preparación y filosofía se utilizaron para el diseño, síntesis y calibración de otros sensores Sol-gel de respuesta óptica frente a la temperatura, la luz y la humedad relativa [95-97].

Los sensores Sol-gel de pH resultaban muy simples para su uso por parte de personas no especializadas, por ejemplo el personal de los museos o de otros lugares del Patrimonio, que no necesitaban necesariamente estar familiarizados con las propiedades químico-físicas de los sensores. Finalmente hay que indicar que los datos que ofrecían este tipo de sensores facilitaban llegar a una serie de conclusiones acerca del tipo de ataques que se había producido o que se podía producir en los materiales de los bienes culturales, la intensidad de los posibles daños, el proceso de restauración más adecuado y los sistemas de protección más recomendables. De este modo se abría un campo de investigación prometedor con el valor añadido de aportar un bien social altamente valorado: la conservación del Patrimonio Cultural.

2. OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

La presente tesis doctoral se fundamenta en dos conceptos interrelacionados que constituyen la hipótesis de partida. Por un lado, se pretende demostrar que, una vez optimizados y adaptados, los sensores ópticos Sol-gel de pH son técnicamente viables como sensores ambientales dinámicos, reversibles, regenerables, reproducibles y suficientemente precisos para, por otro lado, ser aplicados en la evaluación preventiva de la calidad de los ambientes y microambientes (interiores y exteriores) en los que se conservan los bienes culturales del Patrimonio.

2.2. Objetivos generales

Los objetivos generales se enuncian según los siguientes puntos:

- Optimización de la síntesis por el procedimiento Sol-gel de sensores químicos de respuesta óptica, sensibles frente a los cambios de pH en el entorno de la neutralidad teórica en medios gaseosos, líquidos y sólidos humectados.
- Estudio del comportamiento óptico, químico y físico de dichos sensores, en tanto afecta a su aplicación como sistema de evaluación ambiental para la preservación integral de los bienes culturales del Patrimonio.
- Preindustrialización de los sensores ambientales mencionados y de los procedimientos de registro de su respuesta en el laboratorio e *in situ*.
- Aplicación *in situ* de los sensores ambientales en diversos lugares del Patrimonio Cultural (bibliotecas, museos, palacios, iglesias, edificios históricos y públicos, etc.).

2.3. Objetivos concretos

La conjunción del tipo de procesamiento propuesto (procedimiento Sol-gel) para la síntesis de los sensores, sus propiedades singulares y el tipo de aplicación que se plantea, suponen un camino idóneo para profundizar en el conocimiento básico del comportamiento químico-físico de los sensores, y a la vez una estrategia novedosa y útil que permitirá predecir el riesgo de degradación de los bienes culturales frente a los agentes agresivos del ambiente.

Siguiendo este planteamiento, los objetivos concretos se resumen en estos puntos:

- Síntesis optimizada de sensores ópticos Sol-gel de pH.
- Establecimiento de métodos de calibración.
- Establecimiento de un protocolo de calidad. Validación de los sensores.
- Procedimientos de registro de las respuestas de los sensores.

Objetivos

- Estudio del comportamiento de los sensores *in situ*, mediante trabajos de campo.
- Interpretación de las respuestas de los sensores. Factores primarios y adyacentes que afectan a dichas respuestas.
- Determinación del tiempo de respuesta real y precisión de los sensores.
- Determinación de la durabilidad y tiempo de vida útil en servicio de los sensores en interiores y en exteriores.
- Establecimiento de protocolos de medida y adaptación a casos reales tipificados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales, métodos y equipos de medida

Todos los reactivos químicos utilizados en la preparación de los soles fueron de grado analítico. Los disolventes usados para la limpieza química de los sustratos de vidrio de los sensores fue Etanol absoluto PA y alcohol etílico comercial 96°.

Las disoluciones tampón de pH 5,0; 6,0; 7,0 y 8,0 se prepararon a partir de Buffer Hydrion Salt (Sigma Aldrich). Estos preparados comerciales para tampones consisten en sobres que contienen una mezcla de sales que, al disolverlas en 500 ml de agua destilada o desionizada, se comportan como disoluciones tampón de un pH determinado. Para su preparación se usa un vaso de precipitados con unos 300 ml de agua destilada o desionizada en el que se disuelven con agitación magnética las sales que contiene el sobre del tampón que se desea preparar. Una vez disueltas completamente las sales, se vierten esos 300 ml en un matraz aforado de 500 ml y se enrasa hasta dicho volumen.

Se utilizó una rulina de diamante marca Silberschnitt modelo Cortavidrios 100 para el corte de los sustratos de vidrio de los sensores; o bien una microcortadora marca Buehler modelo Isomet 1000 Precision Saw, con discos de borde diamante marca Buehler modelo Diamond Wafering Blade.

Se usó una pulidora rotatoria marca Buehler modelo Metaserv 2000 Grinder/Polisher, provista de lijas de carburo de silicio (120 grit), para pulir los bordes de los sensores.

Para la ubicación de los sensores en las posiciones de los lugares de interés del Patrimonio Cultural se usaron fundas protectoras de polietileno abiertas en su lado superior para introducir o sacar fácilmente el sensor. Dichas fundas están provistas de una perforación doble circular que permite el acceso del aire a ambas caras del sensor, y de una pequeña perforación alargada superior en la que se puede insertar un sistema de pinza colgante (figs. 1 y 2).



Fig. 1. Funda protectora y pinza de sujeción.



Fig. 2. Sensor dentro de una bolsa con pinza.

La respuesta óptica de los sensores se registró con diversos equipos que se describen a continuación:

- Espectrofotómetro UV-VIS-IRP Ocean Optics modelo HR-4000, High resolution Spectrometer. Posee un intervalo de medida desde 200 a 1100 nm y varios accesorios: portamuestras para transmisión, reflexión ángulo fijo, reflexión ángulo variable y una esfera integradora.
- Espectrofotómetro VIS Lovibond modelo SpectroDirect. Permite hacer espectros desde 330 hasta 900 nm. Como accesorio posee unas baterías que lo pueden convertir en un espectrofotómetro portable.
- Unidad portátil de medida versión 1, según patente [98]. Basa su funcionamiento en la generación de una señal eléctrica proporcional a la respuesta óptica del sensor. Las medidas de pH registradas por la unidad se almacenan localmente en unas memorias de almacenamiento, para una posterior descarga a un ordenador personal en el que se puedan procesar, gestionar y analizar. Para permitir la comunicación con el ordenador, la unidad incluye una interfaz de comunicación inalámbrica Zigbee. Además, la unidad incluye una interfaz de usuario para la comunicación (una pantalla LCD de cristal líquido y varios botones) que permite la interacción del operario con la misma. Al tratarse de una unidad inalámbrica, dispone de unas baterías como fuente de alimentación encargada de generar las tensiones de alimentación necesarias. Sin embargo, esta unidad de medida no dispone de una calibración de la señal electrónica en función de la temperatura. Por ello una variación de temperatura durante su utilización puede influir en la medida registrada de pH.
- Unidad portátil de medida versión 2. Al igual que la versión 1, basa su funcionamiento en la generación de una señal eléctrica proporcional a la respuesta óptica del sensor. Para mejorar la versión anterior, se integra un sistema de calibración de la señal eléctrica en función de la temperatura, la cual se mide con un sensor de temperatura instalado en el interior de la unidad de medida. De esta forma la unidad de medida se puede utilizar tanto en interiores como en exteriores sin que se produzcan interferencias en los registros provocados por cambios bruscos de temperatura. La comunicación con el ordenador personal en esta versión 2 se realiza mediante una conexión USB, conexión que también permite la alimentación de la unidad de medida. La disponibilidad de ordenadores de pequeño tamaño (Notebook, Ultrabook) permiten que el conjunto necesario para realizar medidas *in situ* (unidad de medida + ordenador) siga siendo portátil.
- Unidad portátil de medida versión 3. El funcionamiento de esta versión es muy parecido al de la versión 2, ya que para su funcionamiento (alimentación y comunicación) es necesario conectarla a un ordenador por USB. Al igual que en la versión 2, la versión 3 dispone de una calibración de la intensidad de absorbancia en función de la temperatura medida por un sensor interno de temperatura. Para mejorar la versión anterior, se instaló además un sensor de humedad relativa externo al cuerpo de la unidad de medida. Este sensor de HR, permitirá relacionar las medidas de pH registradas con el valor de HR de la zona.

Las unidades portátiles de medida descritas están asociadas a un software de adquisición, registro y tratamiento de datos especialmente diseñado para este fin.

Los análisis mediante difracción de rayos X (DRX) se realizaron con un difractómetro PANalytical X'Pert MPD, utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre ($1,54056 \text{ \AA}$) y condiciones de trabajo de 45 kV de tensión y 40 mA de intensidad. Los difractogramas se registraron entre $2\theta = 5-60^\circ$, con un paso de ángulo de $0,03^\circ$ y un tiempo por paso de 2 s. La evaluación cuantitativa de los difractogramas se realizó por comparación con las bases de datos del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

3.2. Preparación de los sensores

Los sensores de acidez ambiental del presente trabajo se basan en la tecnología Sol-gel descrita en la introducción. Los sensores se prepararon en el laboratorio utilizando como sustrato o soporte láminas de vidrio común de silicato sódico cálcico comercial (portas de microscopio). En dichos sustratos se depositó un recubrimiento delgado por la técnica de inmersión-extracción (*dip-coating*), como se verá más adelante. Se utilizaron sustratos de vidrio de diferentes suministradores (Thermo Scientific Menzel-Gläser SuperfrostPlus prelavados/listos para usar/bordes esmerilados; Thermo Scientific Menzel-Gläser prelavados/listos para usar; LíneaLab lavados/pulidos), y se comprobó mediante espectrofotometría visible que los espectros visibles de los diferentes sustratos de vidrio eran equivalentes desde el punto de vista óptico, ya que se apreciaron diferencias de absorbancia iguales o menores de 0,001.

La preparación del sol o suspensión coloidal que da lugar al recubrimiento sensible de los sensores consta de las siguientes etapas:

- Disolución A de $1,96 \cdot 10^{-4}$ moles (0.0829 gr) de 3',3''-diclorofenolsulfonftaleína (Rojo de clorofenol, RC) en 0,18 moles (10,7 ml) de etanol (EtOH). La preparación se lleva a cabo en un vaso de precipitados de tamaño adecuado provisto de un vidrio reloj como tapa, con agitación magnética a temperatura ambiente. La agitación magnética se mantiene hasta que se obtiene una disolución homogénea (5-10 segundos). Se reserva a espera de su utilización más adelante.
- Suspensión B de $0,46 \cdot 10^{-1}$ moles (10.3 ml) de tetraetóxido de silicio ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetilortosilicato, TEOS) a la que se adicionan 0,18 moles (10.7 ml) de EtOH y 0,04 moles (3,3 ml) de HCl concentrado al 37% en peso. La preparación se lleva a cabo en un vaso de precipitados de tamaño adecuado provisto de vidrio de reloj como tapa, con agitación magnética a temperatura ambiente. Después de unos minutos se observa un desprendimiento de calor que se corresponde con la reacción de prehidrólisis del TEOS catalizada en medio ácido. Se mantiene la agitación hasta la homogeneización total de la suspensión (aparición incolora y transparente), cuidando de evitar en lo posible la evaporación parcial del EtOH con la ayuda del vidrio de reloj usado como tapa del vaso de precipitados. Generalmente la homogeneización se

produce tras los 15-20 min, durante los cuales la suspensión alcanza la temperatura ambiente.

- Con agitación magnética constante se adiciona la disolución A sobre la suspensión B. Se tapa el vaso de precipitados con un vidrio de reloj y se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 30 min. Durante este tiempo se garantiza la homogeneidad de la suspensión de TEOS dopada con el colorante RC (sol).
- Los sustratos de vidrio se limpian químicamente con EtOH frotando con un paño o papel suaves. Esta limpieza es necesaria aún cuando se utilizan portas de microscopio comerciales denominados limpios o prelavados. La limpieza de los sustratos de vidrio puede realizarse durante los 30 min de agitación para la homogenización del sol. Una vez limpios, los sustratos de vidrio se colocan en un soporte refractario (cerámico o polimérico resistente, al menos, hasta una temperatura de 100⁰C), provisto de ranuras adecuadas para sujetar los sustratos de vidrio.



Fig. 3. Dispositivo para recubrir los sustratos de vidrio por inmersión-extracción en el sol.

- La deposición de los recubrimientos en los sustratos de vidrio se lleva a cabo utilizando un dispositivo elaborado *ad-hoc* (fig. 3) provisto de una pinza para sujetar el sustrato de vidrio suspendida de un vástago metálico, que desciende/asciende según el movimiento de un motor de velocidad regulable. La tabla 4 muestra los desplazamientos del dispositivo registrados experimentalmente.

Tabla 4. Velocidades de desplazamiento del dispositivo de la fig. 3 para recubrir los sustratos de vidrio por inmersión-extracción en el sol.

Velocidad nominal	Longitud (cm) $\pm 0,03$		Tiempo (s) $\pm 0,3$		Velocidad (cm/s)		Velocidad (cm/min)	
	Ajuste horario	Ajuste antihorario	Ajuste horario	Ajuste antihorario	Ajuste horario	Ajuste antihorario	Ajuste horario	Ajuste antihorario
1	6,425	7,6	120	120,2	0,0535 \pm 0,0004	0,0632 \pm 0,0004	3,21 \pm 0,02	3,79 \pm 0,02
2	10,55	10	90	75	0,1172 \pm 0,0007	0,1333 \pm 0,0009	7,03 \pm 0,04	8,00 \pm 0,06
3	11,55	10,2	60	50,2	0,1925 \pm 0,0015	0,2032 \pm 0,0016	11,55 \pm 0,09	12,19 \pm 0,11
4	10,525	9,575	40,2	35	0,2618 \pm 0,0027	0,2736 \pm 0,0032	15,71 \pm 0,016	16,41 \pm 0,19
5	11,525	10,125	35,2	30	0,3274 \pm 0,0036	0,3375 \pm 0,0044	19,64 \pm 0,22	20,25 \pm 0,26
6	9,925	8,125	25	20	0,3970 \pm 0,0060	0,4063 \pm 0,0076	23,82 \pm 0,36	24,38 \pm 0,46
7	9,8	10,25	20	20	0,4900 \pm 0,0089	0,5125 \pm 0,0092	29,40 \pm 0,53	30,75 \pm 0,55
8	9	9,375	14,8	15	0,6081 \pm 0,0144	0,6250 \pm 0,0145	36,49 \pm 0,86	37,50 \pm 0,87

Los recubrimientos se obtuvieron a la velocidad fija de ascensión del dispositivo de $1,35 \text{ mm.s}^{-1}$. La velocidad de ascensión del dispositivo es el factor más importante en la obtención de recubrimientos homogéneos de buena calidad óptica, ya que de ella depende el espesor de los mismos.

Cuando el sustrato de vidrio ya está recubierto con una fina capa de sol, queda un defecto en la parte inferior donde se acumula una gota de sol (fig. 4). Inmediatamente la parte inferior del sustrato de vidrio recubierto se pone en contacto con un papel de filtro que absorbe el sol sobrante. Por otro lado, el extremo opuesto del recubrimiento presenta el defecto propio del nivel del sol en el vaso de precipitados (fig. 4). Ambos defectos se eliminan posteriormente mediante corte y pulido, como se verá más adelante.

Los sustratos de vidrio recubiertos con el sol se colocan en un soporte refractario de las mismas características que las indicadas anteriormente y se dejan secar a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación se introducen en una estufa de aire forzado, previamente estabilizada a 60°C , donde permanecen durante 72 h. Es importante señalar que el secado a temperatura ambiente preserva de la aparición de grietas y pequeños desprendimientos en el recubrimiento. Un secado rápido provoca la evaporación brusca de los componentes volátiles del sol (alcoholes, agua) que no

forman parte del material definitivo densificado y que colapsan la fina microestructura del recubrimiento (gel).

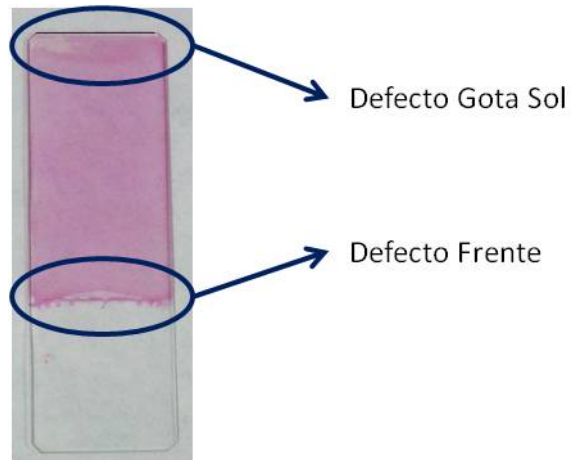


Fig. 4. Defectos presentes en el sustrato una vez recubierto con la fina capa de sol.

El tratamiento térmico a 60°C permite la eliminación de los componentes volátiles residuales y da lugar a una densificación parcial de los recubrimientos (geles), suficiente para garantizar tanto su manipulación como su resistencia química y mecánica [31, 94].

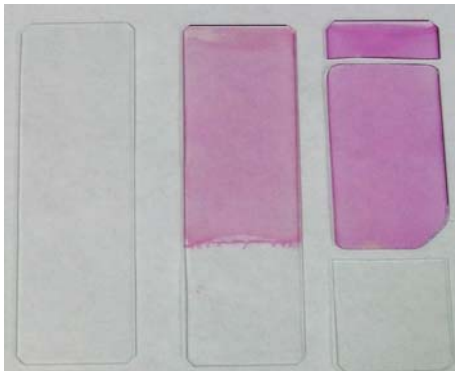


Fig. 5. Porta de vidrio sin recubrir, porta con recubrimiento, corte y pulido del porta recubierto para eliminar los defectos.



Fig. 6. Sensor dentro de una bolsa de autocierre.

- Finalizada la densificación parcial de los recubrimientos se realiza el acondicionamiento de los mismos mediante corte y pulido. En cada sustrato de vidrio recubierto se cortan los defectos debido al nivel de sol en el vaso de precipitados y al borde de la gota en su parte inferior (fig. 5). Ambos cortes se realizan con una rulina de diamante para cortar vidrios convencionales, o bien con una microcortadora. Los cortes se pulen con papel de Carburo de Silicio CSi (120 grit), utilizando una pulidora rotatoria y agua corriente como refrigerante. Finalmente los sustratos de vidrio recubiertos y acondicionados (sensores) se limpian con agua desionizada, y se preservan del ambiente en bolsas de polietileno provistas de autocierre (fig. 6).

3.3. Validación de los sensores. Ejemplo de validación

Antes de instalar los sensores para llevar a cabo una evaluación ambiental es necesario conocer su respuesta óptica: absorción visible neta, reproducibilidad, reversibilidad, capacidad de regeneración en fase líquida, etc. Para ello se desarrolló un protocolo de calidad o procedimiento de validación de los sensores, consistente en estudiar la absorción visible (color) del sensor a pH 5,0 y 7,0 para la longitud de onda del máximo característico de la banda de absorción del RC centrada en 575,44 nm. Dicha banda varía notablemente su intensidad en función del pH (fig. 7) [99].

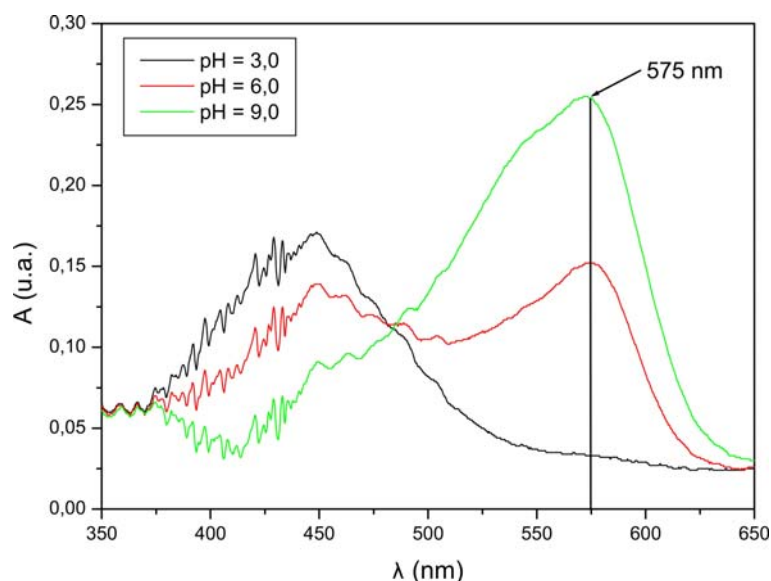


Fig. 7. Espectros del RC en disolución a diferentes pH.

El protocolo de validación de calidad aplicado a los sensores consta de los pasos que se indican a continuación:

- Hidratación de los sensores en agua destilada durante 5-10 min.
- Introducción de los sensores en una disolución tampón de pH = 5,0 durante 5-10 min.
- Registro del espectro visible (380 a 750 nm) con un espectrofotómetro convencional y medida de la intensidad de absorción a $\lambda = 575,44$ nm.
- Lavado de los sensores en agua destilada durante 5-10 min, con el fin de modificar intencionadamente su respuesta óptica y comprobar posteriormente su reversibilidad y la reproducibilidad de su respuesta.
- Introducción de los sensores en una disolución tampón de pH = 5,0 durante 5-10 min.
- Registro del espectro visible (380 a 750 nm) con un espectrofotómetro convencional y medida de la intensidad de absorción a $\lambda = 575,44$ nm. En total este proceso se repite al menos 5 veces, de modo que se recopilan varias respuestas al mismo pH = 5,0 con las que se realizarán cálculos estadísticos.
- El proceso se vuelve a repetir utilizando otra disolución tampón de pH = 7,0.

Parte experimental

- Se calculan los valores promedio de intensidad de la banda de absorción centrada en 575,44 nm para cada pH, correspondientes a la respuesta óptica de cada sensor.
- Los sensores cuya respuesta óptica se desvía más de 0,2 unidades equivalentes de pH respecto al pH que corresponde al promedio calculado de intensidad de absorción en el máximo característico del espectro del RC, se desechan. Igualmente, los sensores cuya respuesta óptica se desvía de modo notable del valor calculado de desviación típica obtenida para las medidas a un mismo pH, se descartan.

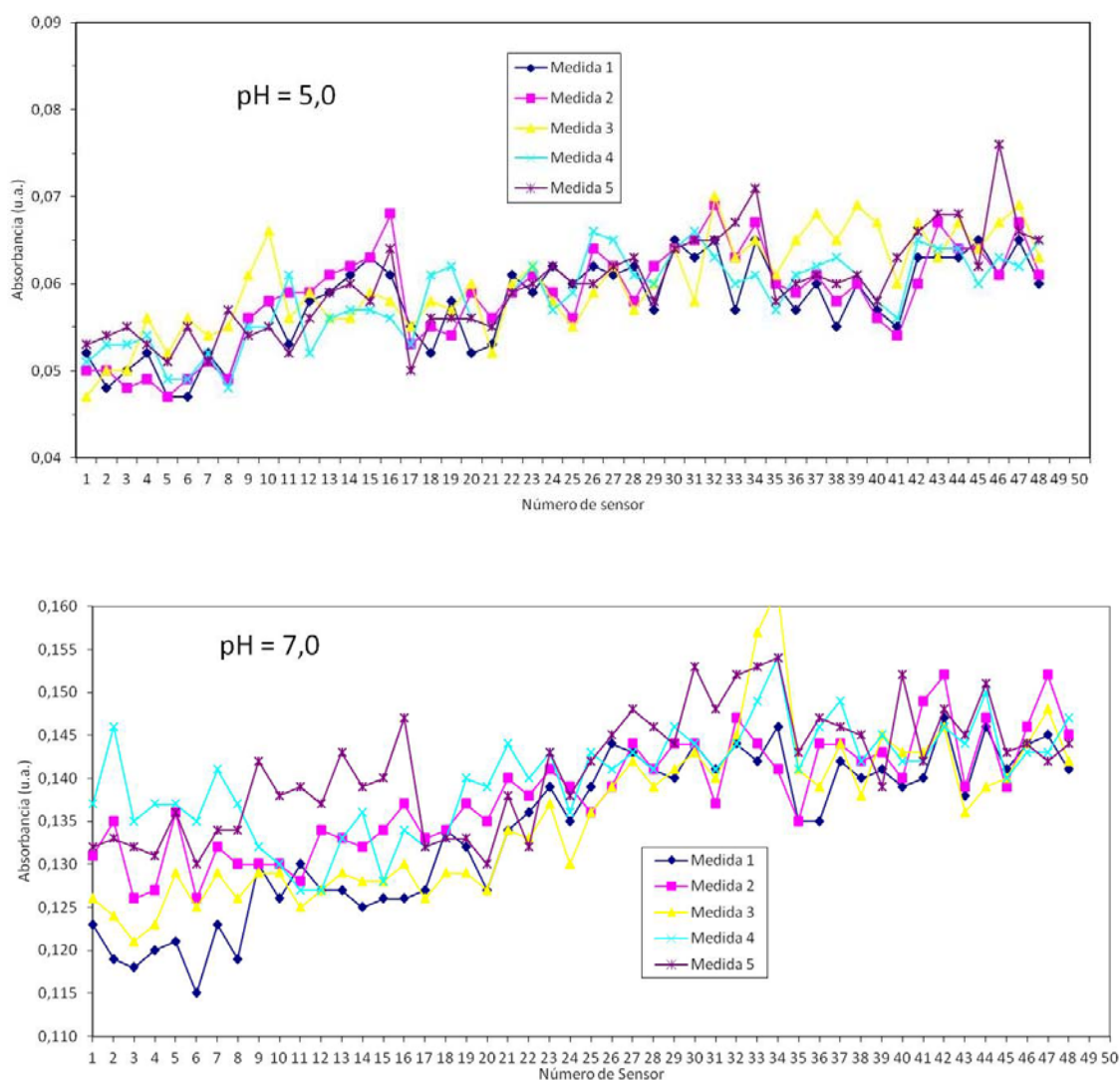


Fig. 8. Valores de absorbancia de los sensores de una misma serie registrados a pH 5,0 y 7,0.

- Se observa si en las gráficas globales que recogen todas las medidas realizadas aparecen tendencias monótonas, generalmente crecientes, que podrían indicar que los errores experimentales del procedimiento de preparación de los sensores han influido de modo importante en las diferencias de espesores de los recubrimientos a lo largo de una misma serie y, por lo tanto, en la respuesta de los sensores. La fig. 8 muestra un caso de tendencia monótona hacia valores mayores de la intensidad de absorción, que se pueden atribuir a un mayor espesor de los recubrimientos a medida que avanza el proceso de deposición del sol en los sustratos de vidrio. Es decir, como consecuencia, con toda seguridad, de una pequeña evaporación parcial de los componentes más

volátiles del sol (alcoholes), y del tiempo relativamente prolongado (entre 2 y 5 horas) que se emplea en la preparación de una serie de sensores (entre 20 y 60 sensores) a partir del mismo sol.

Con el fin de minimizar este inconveniente y aprovechar al máximo el mayor número posible de sensores de cada serie, en ocasiones se procedió a dividir una misma serie en dos subseries, y se realizó una validación y calibración para cada una de ellas. A continuación se presenta un ejemplo de este caso.

Las tablas 5 y 6 muestran las hojas de cálculo utilizadas para la validación de los sensores. En este caso se trata de la serie de sensores instalada en el Museo y la Biblioteca Histórica de la AGM en abril de 2013:

- En la primera hoja de cálculo se registran todas las medidas realizadas para los sensores de la misma serie a pH 5,0 y a pH 7,0. Como resumen, se muestra a continuación la tabla 5 con los valores de los 5 primeros sensores de la serie.

Tabla 5. Ejemplo de medidas realizadas para la validación de los 5 primeros sensores de una serie.

pH	Sensor	Serie de medidas (absorbancia)					Máx.	Mín.	Promedio
		1	2	3	4	5			
5,0	1	0,052	0,050	0,047	0,051	0,053	0,053	0,047	0,051
	2	0,048	0,050	0,050	0,053	0,054	0,054	0,048	0,051
	3	0,050	0,048	0,050	0,053	0,055	0,055	0,048	0,051
	4	0,052	0,049	0,056	0,054	0,053	0,056	0,049	0,053
	5	0,047	0,047	0,052	0,049	0,051	0,052	0,047	0,049
7,0	1	0,123	0,131	0,126	0,137	0,132	0,137	0,123	0,130
	2	0,119	0,135	0,124	0,146	0,133	0,146	0,119	0,131
	3	0,118	0,126	0,121	0,135	0,132	0,135	0,118	0,126
	4	0,120	0,127	0,123	0,137	0,131	0,137	0,120	0,128
	5	0,121	0,136	0,129	0,137	0,136	0,137	0,121	0,132

- En la segunda hoja de cálculo se registran los gráficos con los valores de las distintas medidas realizadas para cada sensor. En estos gráficos se aprecia una tendencia monótona creciente de la absorbancia, que se puede atribuir a un mayor espesor de la capa depositada en los sustratos en tiempos sucesivos en los que el sol progresivamente aumenta su densidad / viscosidad (fig. 8).
- En la tercera hoja de cálculo se reúnen los cálculos necesarios para clasificar los sensores según su calidad. Para ello se estudian los valores promedio de absorción a pH 5,0 y pH 7,0 de cada sensor, su desviación respecto a la media global de la serie y la desviación existente entre las propias medidas del sensor para cada uno de esos pH (tabla 6).

Tabla 6. Datos necesarios para realizar los cálculos de la validación de los 5 primeros sensores de la serie.

Sensor	Promedio a pH 5,0	Promedio a pH 7,0	Desviación a pH 5,0	Desviación a pH 7,0	Clasificación
1	0,0081	0,0079	0,0008	0,0026	B
2	0,0081	0,0069	0,0014	0,0048	B
3	0,0081	0,0112	0,0014	0,0045	D
4	0,0061	0,0105	0,0008	0,0033	C
5	0,0101	0,0039	0,0016	0,0033	C

Una vez registradas todas las respuestas de los sensores, se realizan unos cálculos con macros que permiten establecer unos criterios para la clasificación de los sensores en función del valor promedio registrado y la desviación respecto al valor promedio de pH de todas las medidas registradas de todos los sensores.

Se estableció una clasificación de calidad siguiendo un orden alfabético: A es la calidad óptima de los sensores para ser utilizados en una evaluación ambiental, B y C son respectivamente calidades buena y aceptable, y los sensores D se descartarían. Además, se estableció un grupo denominado “Aplus” que está formado por los cuatro mejores sensores de la serie, y que se utilizan para realizar la calibración de todos los sensores de la serie, ya que son los que más se aproximan a los valores de pH promedio a 5,0 y 7,0 y, por otro lado, son los que menos desviación presentan en sus propias medidas para cada valor de pH.

Los resultados de calidad obtenidos para la serie de sensores del ejemplo anterior atendiendo a los cálculos indicados más arriba son:

- 4 Sensores Aplus (8%)
- 19 Sensores A (40%)
- 16 Sensores B (33%)
- 5 Sensores C (10%)
- 4 Sensores D (8%)

Como ya se ha indicado, para aprovechar el mayor número de sensores de cada serie, se decidió dividir la misma en dos subseries. En este ejemplo se consideró la primera subserie la formada por los sensores del 1 al 25, y la segunda subserie la formada por los sensores del 26 al 48, puesto que en el gráfico global de la serie se observó la mencionada tendencia creciente en los valores de la intensidad de absorbancia. Siguiendo el mismo procedimiento que se explicó anteriormente para la serie completa, se obtuvieron los siguientes resultados de validación para la primera subserie que abarca los sensores del 1 al 25:

- 4 Sensores Aplus (16%)
- 17 Sensores A (68%)
- 2 Sensores B (8%)
- 1 Sensores C (4%)
- 1 Sensores D (4%)

Para el caso de la segunda subserie formada por los sensores del 26 al 48 se obtuvieron los siguientes resultados:

- 4 Sensores Aplus (17%)
- 18 Sensores A (78%)
- 1 Sensores B (4%)
- 0 Sensores C (0%)
- 0 Sensores D (0%)

Si se compara la calidad entre la serie completa y el rendimiento obtenido al dividirla en dos subseries, los resultados indican una mejoría notable, ya que se consigue aumentar el porcentaje de sensores A:

- 4 Sensores Aplus (8%) vs 8 Sensores Aplus (17%)
- 19 Sensores A (40%) vs 35 Sensores A (73%)
- 16 Sensores B (33%) vs 3 Sensores B (6%)
- 5 Sensores C (10%) vs 1 Sensores C (2%)
- 4 Sensores D (8%) vs 1 Sensores D (2%)

3.4. Calibración de los sensores. Ejemplo de calibración

El comportamiento de los sensores en todo el intervalo de la escala de pH es una forma sigmoidea, como la que muestra la figura 9.

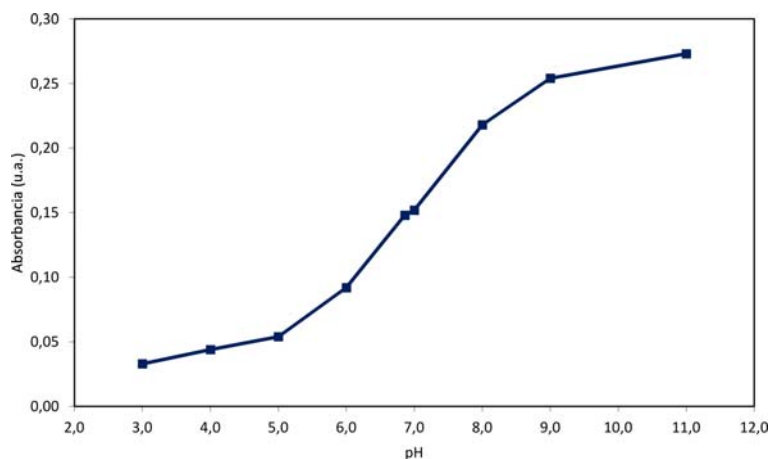


Fig. 9. Evolución de la absorbancia de un sensor en el intervalo de pH de 3,0 a 11,0, cuando el sensor se sumerge previamente en disoluciones tampón.

Este tipo de gráfica se puede ajustar por dos métodos distintos:

1. Se puede realizar un ajuste de la curva sigmoidea en todo su intervalo con una función lineal, para lo cual han de conocerse los valores de absorbancia a pH extremos, según la ecuación:

$$pH = f\left(\log\left(\frac{A_A - A}{A - A_B}\right)\right)$$

A_A : Absorbancia a pH ácido extremo

A_B : Absorbancia a pH básico extremo

A : Absorbancia experimental.

Este método presenta el inconveniente de que el sensor muestra muy baja sensibilidad (intensidades de absorción muy parecidas) a pH muy básicos y muy ácidos. Por lo tanto, el error que se cometería al utilizar una recta de calibrado elaborada por este procedimiento sería muy elevado, tanto más cuanto que los valores de pH a medir para la aplicación prevista estarían en torno al pH neutro, y muy improbablemente en los extremos de la escala de pH.

2. Es posible realizar un ajuste de la curva sigmoidea utilizando un procesador informático de gráficos (por ejemplo, con el programa Origin). Se puede ajustar mediante una función de Boltzmann o una función Logística, pero en cualquier caso el intervalo de la escala de pH en torno al neutro se aproxima mucho a una línea recta o a una sucesión de líneas rectas entre los puntos experimentales.

Puesto que en la curva sigmoidea se observa un comportamiento casi lineal en torno a pH 7,0, valor neutro idóneo para la conservación de los bienes culturales y objetivo de este trabajo, se realizó un simple ajuste lineal entre los valores de pH 6,0 y 8,0. Durante las primeras evaluaciones ambientales en exteriores se observó que se registraban frecuentemente valores de pH por debajo de 6,0, por lo que se decidió incluir el valor de pH 5,0 para la calibración los sensores. Finalmente se optó por ampliar el intervalo de pH desde 5,0 hasta 8,0 y se realizaron ajustes lineales entre los valores de pH conocidos.

Para llevar a cabo la calibración de una serie de sensores previamente validados, mediante el protocolo de calidad indicado más arriba, se seleccionan los 4 sensores cuya respuesta óptica se corresponde con los valores menores de desviación del pH promedio y de desviación típica entre sus medidas. Dichos sensores se etiquetan como calidad Aplus, como ya se ha mencionado. A continuación se especifican los aspectos a considerar en el procedimiento de calibración.

- Se procede del mismo modo que en el protocolo de calidad para la validación de los sensores. Así, para cada sensor se obtienen, al menos, 5 valores de intensidad de absorción a $\lambda = 575,44$ nm, para distintos valores de pH (disoluciones tampón).
- Las disoluciones tampón para la calibración se seleccionan en función de las condiciones ambientales que se esperan en el lugar donde se vaya a realizar la evaluación con sensores. Los pH de esas disoluciones tampón serán los correspondientes a los puntos experimentales de la gráfica de calibración. En la

mayoría de los casos del presente estudio, las gráficas de calibración se elaboraron utilizando tampones de pH = 5,0; 6,0; 7,0 y 8,0.

- Una vez registradas las respuestas ópticas de cada sensor (al menos 5 veces para cada pH), se calculan los valores promedio. Cada valor promedio de intensidad de absorción se considera el valor característico para cada pH.
- La gráfica de calibración se elabora a partir de las ecuaciones de las rectas consecutivas que unen los valores característicos mencionados.
- Se presenta a continuación como ejemplo de calibración la tabla 7, donde se recoge un resumen de la hoja de cálculo correspondiente a la calibración de los sensores de la serie comentada anteriormente en el apartado de validación. En esta tabla se muestran los cálculos para la obtención del valor de absorbancia característico a pH 5,0. Para calcular el resto de valores característicos a pH 6,0; 7,0 y 8,0 se procede de la misma forma.

Tabla 7. Ejemplo de los datos necesarios para calcular el valor de calibración a pH 5,0.

Sensor	Serie de medidas para pH = 5,0					Máx.	Mín.	Promedio
	1	2	3	4	5			
22	0,0432	0,0421	0,0447	0,0437	0,0488	0,049	0,042	0,045
24	0,0568	0,0481	0,0448	0,0492	0,0463	0,057	0,045	0,049
25	0,0465	0,0518	0,0498	0,0555	0,0494	0,056	0,047	0,051
35	0,0554	0,0461	0,0527	0,0523	0,0470	0,055	0,046	0,051

Para realizar estas medidas se seleccionan los cuatro mejores sensores de la serie completa, que comprende a las dos subseries comentadas (calidad Aplus), y se registraron sus respuestas ópticas para los pH en los que se centra la calibración. En este caso los sensores seleccionados fueron los numerados 22, 24, 25 y 35.

Se registra la respuesta óptica de cada uno de los sensores seleccionados cinco veces en cada disolución tampón (en este caso de pH 5,0; 6,0; 7,0 y 8,0). De esas cinco medidas se elimina el valor máximo y el mínimo de absorción registrados (lo que obedece a un criterio estadístico) y se calcula el promedio de las medidas restantes. De esa forma se obtiene un valor promedio para cada sensor para un determinado pH. Al realizar el promedio de los valores promedio obtenidos para cada sensor a un determinado pH, se obtiene finalmente el valor de absorción característico para la serie a ese pH.

Por último se realiza el ajuste lineal para cada intervalo de pH, obteniendo sus valores de pendiente y ordenada en el origen. Estos datos (pendiente y ordenada en el origen) se pueden introducir en el software de la unidad portátil de medida o en cualquier hoja de cálculo para poder determinar directamente cualquier valor de pH a partir de la absorción dada por cualquier sensor de esta serie instalado, en este caso, en el Museo o en la Biblioteca Histórica de la AGM.

3.5. Trabajos de campo. Evaluaciones ambientales en lugares de interés del Patrimonio Cultural y otros

El carácter eminentemente práctico y de aplicación de una tecnología innovadora para la preservación (conservación preventiva) del Patrimonio Cultural, implica la realización de trabajos de campo que avalen su puesta a punto real y su excelencia a la hora de evaluar los resultados. En esta investigación se han llevado a cabo diversos trabajos de campo en varios lugares de interés del Patrimonio Cultural, a distintos niveles, con distinta duración y profundidad y por distintos motivos que justifican su elección. También hay que tener en cuenta que en dichos lugares de interés del Patrimonio Cultural se ha tenido un acceso desigual, que vino ligado a los proyectos o contratos de investigación, cuyas financiaciones hicieron posible la ejecución tanto de la parte experimental de campo (que en muchos casos incluyó desplazamientos), como del trabajo de laboratorio (que incluyó adquisición de materiales y equipos).

La primera experiencia en la realización de una evaluación ambiental en un lugar de interés patrimonial, y por lo tanto trabajo pionero relacionado con la presente tesis, fue el estudio que se llevó a cabo en la Biblioteca Archivo Tomás Navarro Tomás (TNT) (fig. 10), ubicada en el Centro de Ciencias Humanas y Sociales (CCHS) del CSIC.



Fig. 10. Sala de lectura de la Biblioteca Archivo TNT.

Esta biblioteca y archivo es el resultado de la fusión de ocho bibliotecas pertenecientes a centros e institutos del CSIC del área de Humanidades y Ciencias Sociales con sede en Madrid. Su colección la componen alrededor de un millón de unidades documentales. En los depósitos de acceso restringido (fig. 11) destacan por su especial valor de conservación el Fondo Antiguo RES (con unos 12.000 manuscritos e impresos anteriores a 1830), la colección bibliográfica del siglo XIX (con unas 28.000 monografías editadas entre 1831 y 1900), y el Archivo Fotográfico Sánchez Albornoz (con más de 20.000 fotografías, negativos de nitrato de celulosa y placas fotográficas de vidrio).



Fig. 11. Compacto de uno de los depósitos de fondos documentales de la Biblioteca Archivo TNT.

El interés de llevar a cabo una evaluación ambiental con sensores de acidez en esta biblioteca y archivo radicó en la gran variedad y amplitud de sus fondos documentales, que necesitan condiciones de conservación particulares, o bien que pueden interactuar sinérgicamente con el medio ambiente. Se pudo analizar el efecto de la orientación de los diferentes depósitos en el edificio del CCHS, y cómo las condiciones meteorológicas externas pueden influir o crear en ellos climas locales. Los resultados de esta evaluación ambiental constituyeron el Trabajo de Iniciación a la Investigación defendido por el autor de esta tesis en septiembre de 2010 en la Universidad Autónoma de Madrid. Dichos resultados se pueden consultar en la referencia [100].

A continuación se describen las características de los lugares de interés patrimonial donde se han llevado a cabo las evaluaciones ambientales con sensores de acidez. Se incluyen las características de las posiciones seleccionadas para la ubicación de los sensores, así como los correspondientes planos o mapas de situación general.

3.5.1. Palacio Real Museo de Willanów (Varsovia, Polonia)

Se trata de un palacio barroco conocido como el “Versalles polaco”, situado en el sudeste de Varsovia, muy próximo al río Vístula (fig. 12).

El rey Juan III Sobieski lo mandó construir a Augustyn Locci en 1677 como residencia veraniega de una única planta. El aumento de influencias del rey y sus éxitos militares favorecieron la expansión del palacio en los años siguientes, estando habitado por familias de la nobleza polaca hasta 1945.



Fig. 12. Imagen aérea del Palacio Real Museo de Willanów.

Debido a su localización apartada del centro de Varsovia, el palacio pudo sobrevivir a la Segunda Guerra Mundial. Sin embargo, en octubre de 1944, tras la insurrección de Varsovia, el palacio fue saqueado y quemado por las tropas nazis. En enero de 1945 se nacionalizaron la propiedad y las colecciones del museo, que oficialmente pasaron al Museo Nacional de Varsovia, y a partir de 1951 Wilanów pasó a pertenecer a la ciudad de Varsovia a la vez que se inició el plan de urbanización de la zona. Posteriormente, en diciembre de 1954, el Gobierno de la República de Polonia decidió llevar a cabo la restauración completa del edificio, que se prolongó hasta 1967, conservando el estilo y las formas barrocas originales. La mayoría de los bienes robados fueron repatriados y en septiembre de 1962 se reabrió al público.

Actualmente se pueden visitar sus salones con muebles y decoración de diferentes épocas. El palacio alberga el Museo de Interiores y la Galería del Retrato Polaco, y cuenta con salas para exposiciones temporales y una biblioteca. También pueden visitarse los jardines que rodean al palacio junto al río Vístula.

El Palacio Real Museo de Willanów reúne una gran variedad de bienes culturales, desde mobiliario y objetos decorativos (fig. 13), hasta pinturas e instrumentos musicales y vestimentas. Frecuentemente la disposición de estos bienes culturales es conjunta, ajustándose al recorrido histórico del museo, por lo que pueden presentarse respuestas simultáneas y/o sinérgicas respecto a la influencia de las condiciones ambientales internas y externas (fig. 14), y las debidas a los cambios meteorológicos estacionales.



Fig. 13. Sala Lubomirski del Palacio Real Museo de Wilanów.



Fig. 14. Instalación de un sensor en el exterior del Palacio Real Museo de Wilanów.

Las distintas orientaciones de las salas evaluadas en el conjunto monumental del palacio (fig. 15 y tabla 8) ofrecen, asimismo, un buen punto de partida para estudiar su influencia en las condiciones de conservación preventiva.

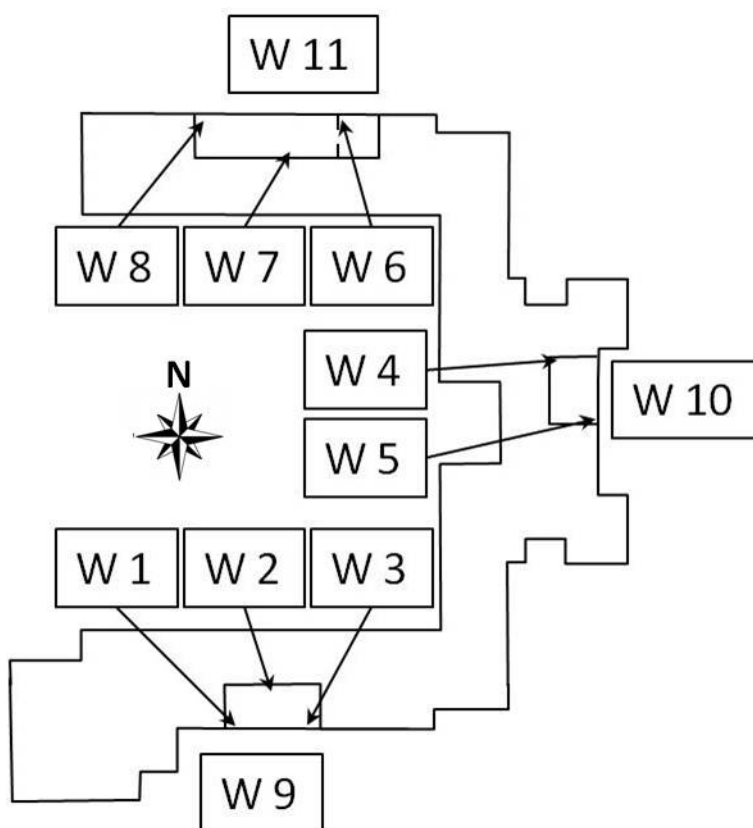


Fig. 15. Posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores en el Palacio Real Museo de Wilanów.

Los resultados de acidez ambiental se registraron entre el 14 de junio de 2010 al 7 de julio de 2011. Para ello se utilizó el mismo espectrofotómetro con el que se realizó la calibración de los sensores (espectrofotómetro Lovibond Spectro Direct). Se trata de un equipo portable que puede usarse *in situ* y de fácil transporte de una sala a otra del palacio. La

respuesta óptica de los sensores (absorbancia) se almacenó en el espectrofotómetro y posteriormente se transfirió a un ordenador convencional, donde se gestionan los resultados por medio de hojas de cálculo. Los datos de pH se calculan a partir de la correspondiente gráfica de calibración, elaborada para la $\lambda = 575 \text{ nm}$, con una sensibilidad de $\pm 0,02$ unidades de pH.

Tabla 8. Descripción de las posiciones en las que se instalaron los sensores en el Palacio Real Museo de Wilanów.

Posición	Descripción
W 1	Colgado de una cortina en la Sala Lubomirski
W 2	Junto a una mesa y sillas en la sala Lubomirski
W 3	Colgado de una cortina en la Sala Lubomirski
W 4	Junto a la entrada de la Sala Sypialnia Krolowej
W 5	Junto al cabecero de la cama de la Sala Sypialnia Krolowej
W 6	Colgado de una cortina y sobre de una rejilla de climatización de la Sala Karmazynowi
W 7	Apoyado en la pared junto a la entrada a la Sala Karmazynowi
W 8	Apoyado en un mueble de madera de la Sala karmazynowi
W 9	Sensor instalado en el exterior del palacio, en la fachada Sur
W 10	Sensor instalado en el exterior del palacio, en la fachada Este
W 11	Sensor instalado en el exterior del palacio, en la fachada Norte

La metodología de evaluación consistió en instalar los sensores, registrar su respuesta óptica cada semana, durante el período completo de evaluación, sustituir los sensores que presentaron evidencias de una degradación o deterioro, regenerar los sensores a los 6 meses (aproximadamente a mitad del período de evaluación), y reponer los que desaparecieron de sus respectivas posiciones (posiblemente por efectos de la meteorización natural o por extravío o sustracción).

3.5.2. Iglesia del Espíritu Santo (Madrid)

La primera referencia escrita sobre el proyecto de la iglesia del Espíritu Santo se encuentra fechada en noviembre de 1942, y pertenece a una memoria de su arquitecto Miguel Fisac Serna en la que se recogía un proyecto de adaptación del auditorium del CSIC como capilla. El proyecto se aprobó el 25 de mayo de 1943 con un presupuesto total de 1.413.898,62 pesetas y las obras se prolongaron hasta octubre de 1946.

Fisac buscó proyectar y ejecutar un templo que tuviera una apariencia original y evitó la consabida planta de cruz latina, crucero con cúpula y altar con retablo al fondo del ábside. El templo, inspirado en tendencias mozárabes (fig. 16), tiene una sola nave sin crucero y la cúpula sobre el presbiterio, en cuyo centro se sitúa el altar.



Fig. 16. Iglesia del Espíritu Santo. Fachada principal en la calle Serrano de Madrid.

El autor de los altorrelieves de piedra fue Juan Adsuara Ramos y el de las pinturas al fresco Ramón Stolz Viciano, que también fue el creador de los dibujos para los cartones de las vidrieras que realizó la empresa Mauméjean Hermanos. Dichas vidrieras constituyeron el principal objetivo de conservación preventiva en esta iglesia. Su restauración se llevó a cabo en 2009 durante 6 meses, por parte de la empresa Vítrea S.C.L.

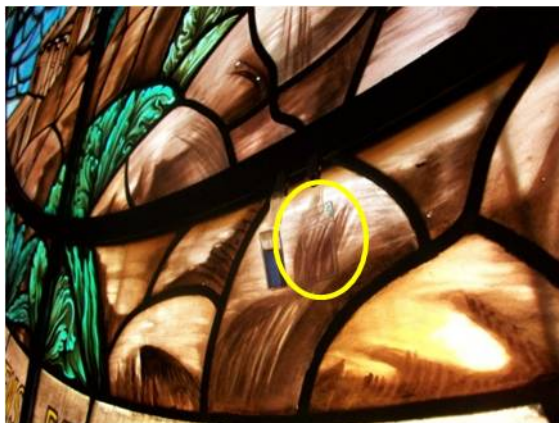


Fig. 17. Sensor instalado en la vidriera del óculo, vidriera junto al coro de la Iglesia del Espíritu Santo.



Fig. 18. Sensor instalado en la vidriera de la capilla de La Inmaculada.

Tras la restauración, las vidrieras quedaron retranqueadas hacia el interior del templo, y el cerramiento del vano se realizó con un acristalamiento convencional y marcos de acero adecuadamente protegidos de la meteorización y corrosión mediante un sistema de pintura multicapa. Las vidrieras quedaron ventiladas por ambas caras, gracias al movimiento natural ascendente del aire caliente del interior del templo que circula en la cámara entre la vidriera y el acristalamiento convencional.

La mayoría de los sensores se colocaron en las proximidades de las vidrieras (figs. 17 y 18, y tabla 9), sin perjuicio de que algunos de ellos se ubicaran en otras posiciones alejadas de las vidrieras, con el fin de evaluar los ambientes interior y exterior de la iglesia.

Tabla 9. Descripción de las posiciones en las que se instalaron los sensores en la Iglesia del Espíritu Santo.

Posición	Descripción
S 1	Detrás del altar de la iglesia, apoyado en la pared
S 2	A la izquierda del altar, junto a la entrada a la sacristía
S 3	A la derecha del altar, cerca de la entrada a la capilla de la Inmaculada
S 4	A los pies de la estatua de San Isidoro de Sevilla
S 5	Junto a la base de la estatua de San Alberto Magno
S 6	En la zona donde se ubica el coro de la iglesia
S 7	Colgado en la vidriera del óculo, en el coro
S 8	Colgado en la vidriera de la capilla de la Inmaculada
S 9	En la capilla de la Inmaculada, en la zona opuesta a la vidriera
S 10	En el exterior de la iglesia, acceso al campanario en la fachada Norte

En la fig. 19 se muestran todas las posiciones de los sensores instalados en la Iglesia del Espíritu Santo.

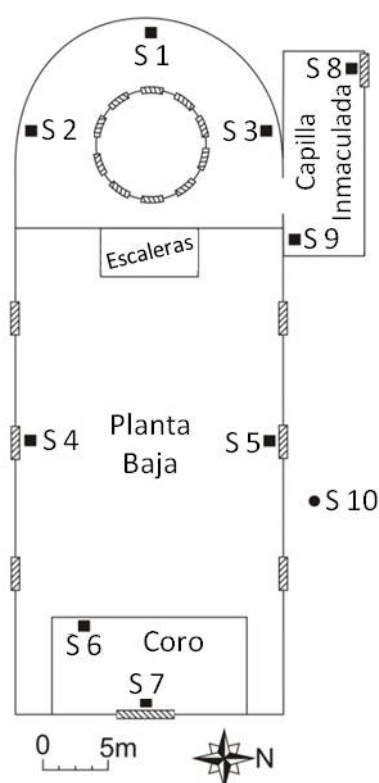


Fig. 19. Posiciones de los sensores instalados en la Iglesia del Espíritu Santo.

Las respuestas ópticas de los sensores (absorbancia) se registraron durante 13 meses consecutivos, entre noviembre de 2010 y diciembre de 2011. Para ello se utilizó el espectrofotómetro Ocean Optics descrito en la parte experimental, que fue el usado en la

calibración de los sensores. Para cada sensor en cada momento de la evaluación se registró el correspondiente espectro visible, y posteriormente se procesaron los datos de intensidad de absorbancia a $\lambda = 575 \text{ nm}$ utilizando hojas de cálculo y las gráficas de calibración previamente elaboradas.

Adicionalmente, durante 4 meses de la evaluación total (aproximadamente en la mitad del periodo completo), se usó una unidad de medida portátil e inalámbrica que se fabricó de acuerdo con la patente [98]. Este dispositivo es capaz de registrar la absorción óptica del sensor (color), una vez que está sensibilizado, y almacenar el correspondiente valor en milivoltios (mV). Estos datos se transmiten de modo inalámbrico a un ordenador donde se calculan los valores de pH por medio de la gráfica de calibración correspondiente. Los valores de acidez registrados utilizando esta unidad de medida presentaron variaciones respecto a los datos de las mismas posiciones registrados con el espectrofotómetro convencional. Por ejemplo, dichas variaciones podían oscilar entre 0,02 y 0,80 unidades de pH, lo que supone en algunos casos una discrepancia demasiado elevada para confiar en la precisión de la unidad portátil de medida tal como se fabricó en esta primera aproximación (versión 1). Consecuentemente, estos resultados pusieron de manifiesto la necesidad de mejorar el dispositivo portátil y no se tuvieron en cuenta en el cálculo de valores promedio de pH ni de ΔpH . Esto explica que a pesar de su facilidad y rapidez de uso, no se utilizara sistemáticamente a lo largo de todo el período de evaluación. El dispositivo electrónico no disponía de un sistema de compensación de las diferencias de temperatura ambiental (por ejemplo del interior y del exterior durante el registro de los resultados), lo que provocaba en ocasiones respuestas espurias de la unidad de medida y, consecuentemente, en los valores de pH medidos. Este hecho se atribuye a la sensibilidad de los componentes electrónicos, LEDs y fotodiodos, microprocesadores, etc., que son muy sensibles a las variaciones de temperatura.

La metodología de evaluación en la Iglesia del Espíritu Santo consistió en instalar los sensores, registrar su respuesta óptica una vez a la semana durante los 13 meses del período completo de evaluación, sustituir los sensores que presentaron evidencias de degradación o deterioro, y reponer los que desaparecieron de sus respectivas posiciones (posiblemente por efectos de la meteorización natural o por extravío o sustracción).

En algunas ocasiones los sensores se regeneraron por inmersión en una disolución tampón de pH 7, pero lo más frecuente fue que se sustituyeron por otros nuevos, concretamente las sustituciones se realizaron el 14 de abril, el 4 de agosto y el 13 de octubre de 2011. Cuando se registraron datos dudosos o se apreciaron signos, aunque leves, de degradación en el sensor, los sensores se dejaron en sus respectivas posiciones y además se instalaron otros nuevos en dichas posiciones. De este modo los datos de los dos sensores de una misma posición pudieron esclarecer el pH ambiental de ese entorno.

3.5.3. Sede Central del CSIC (Madrid)

En 1943 también se encargó al arquitecto Miguel Fisac Serna el proyecto del edificio de la Sede Central del CSIC. Dicho edificio de porte clásico se diseñó con un pórtico de columnas de capiteles corintios (fig. 20).



Fig. 20. Fachada principal de la Sede Central del CSIC en Madrid.

En la evaluación ambiental de la Sede Central del CSIC fueron también las vidrieras los bienes culturales que determinaron el principal interés de conservación preventiva con sensores (fig. 21).

Al contrario que las vidrieras de la iglesia del Espíritu Santo, las vidrieras de la Sede Central del CSIC no han sido restauradas desde su instalación en 1943-1945. No obstante, una inspección visual de las mismas indicó que se habían realizado algunas intervenciones urgentes y/o de mantenimiento (fig. 22, 23, 24). Dichas intervenciones se llevaron a cabo con materiales no adecuados, como silicona, yeso, elementos metálicos, etc., lo que puede indicar que no fueron realizadas por personal especializado.

Puesto que las vidrieras de la Sede Central del CSIC nunca han sido restauradas de acuerdo a los criterios actuales de conservación, se encuentran en sus posiciones originales en el edificio y, por lo tanto, constituyen los cerramientos efectivos de los vanos. Están expuestas directamente a la meteorización y a los efectos del uso de un edificio público muy frecuentado y casi permanentemente abierto al aire urbano.

Evidentemente la evaluación ambiental de la Sede Central del CSIC y la de la iglesia del Espíritu Santo pretenden poner de manifiesto las diferentes condiciones de conservación a las que están expuestas las vidrieras restauradas y no restauradas, partiendo de ubicaciones prácticamente equivalentes, y comparando condiciones de uso diferentes (un edificio público con gran trasiego de público y un templo que se utiliza exclusivamente para los actos de culto). En la fig. 25 se muestran las posiciones de los sensores instalados en la Sede Central de CSIC y en la tabla 10 su descripción.



Fig. 21. Vidriera de un descanso de la escalinata principal de la Sede Central del CSIC, que representa el Árbol de la Ciencia, emblema de la agencia estatal.



Fig. 22. Repinte de una cartela en la parte exterior de una vidriera de la Sede Central del CSIC.



Fig. 23. Detalle de restos de masilla en una vidriera de la Sede Central del CSIC.



Fig. 24. Detalle de desgaste de grisalla en una vidriera de la Sede Central del CSIC.

Las respuestas ópticas de los sensores se registraron desde noviembre de 2010 hasta diciembre de 2011. El registro se realizó con el espectrofotómetro visible convencional Ocean Optics descrito en la parte experimental. Dicho espectrofotómetro fue el utilizado para la calibración de los sensores que se instalaron. El procedimiento de medida y tratamiento de los resultados fue el mismo que se realizó para los sensores de la Iglesia del Espíritu Santo.

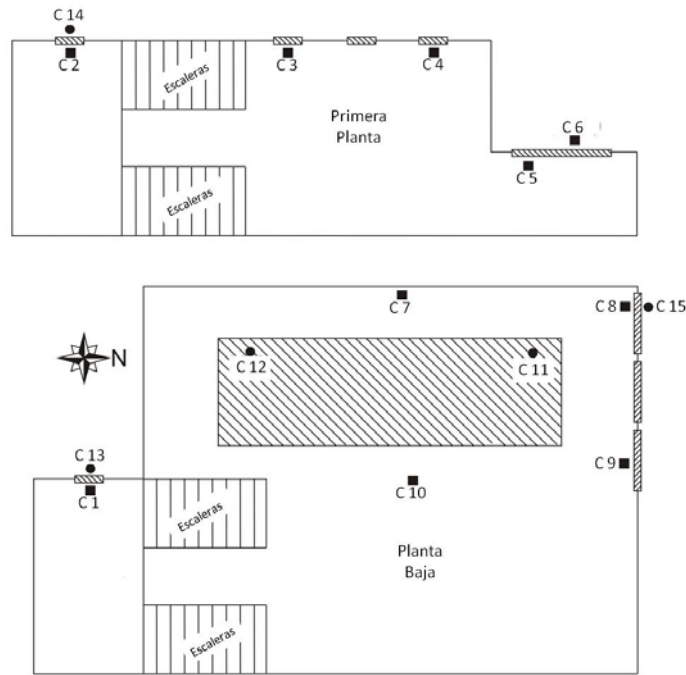


Fig. 25. Posiciones de los sensores instalados en la Sede Central del CSIC.

Tabla 10. Descripción de los sensores instalados en la Sede Central del CSIC.

Posición	Descripción
C 1	En la cara interna de la vidriera del Árbol del CSIC en el descanso de la escalera (entre la planta baja y el primer piso)
C 2	En la cara interna de la vidriera del Árbol del CSIC en el descanso de la escalera (entre la primera planta y el segundo piso)
C 3	En la cara interna de la vidriera de la izquierda de la sala de la primera planta
C 4	En la cara interna de la vidriera de la derecha de la sala de la primera planta
C 5	En la cara externa de una vidriera del pasillo de la primera planta (cara que da a una escalera interior)
C 6	En la cara interna de una vidriera del pasillo de la primera planta (cara que da al pasillo de la primera planta)
C 7	En la escultura de la sala de recepción de la Sede Central
C 8	En la cara interna de la vidriera de la izquierda del tríptico que se encuentra en la sala de recepción
C 9	En la cara interna de la vidriera de la derecha del tríptico que se encuentra en la sala de recepción
C 10	Apoyado sobre una de las columnas de la sala de recepción
C 11	Pinzado sobre la vidriera del lucernario. En la zona más alejada de la entrada. En el ambiente entre el lucernario y su cubierta.
C 12	Pinzado sobre la vidriera del lucernario. En la zona más cercana a la entrada. En el ambiente entre el lucernario y su cubierta, cerca de una ventana que comunica con el exterior
C 13	En el exterior, colgado en la cara externa de la vidriera del Árbol del CSIC en el descanso de la escalera (entre la planta baja y la primera planta)
C 14	En el exterior, colgado en la cara externa de la vidriera del Árbol del CSIC en el descanso de la escalera (entre la primera planta y el segundo piso)
C 15	En el exterior, colgado de la cara externa de la vidriera de la izquierda del tríptico de la sala de recepción.

Asimismo, también se realizaron medidas de la respuesta óptica de los sensores con la unidad portátil de medida fabricada según la patente [93]. Estas medidas se llevaron a cabo durante unos meses, aproximadamente en la mitad del período completo de evaluación. Al igual que en la evaluación de la Iglesia del Espíritu Santo, y por las mismas razones, los resultados registrados con esta unidad de medida no fueron suficientemente precisos y se desearon para el cálculo de los valores promedio de pH y de Δ pH.

La metodología de evaluación en la Sede Central del CSIC fue la misma que la descrita para la Iglesia del Espíritu Santo.

3.5.4. Museo del Ejército (Alcázar de Toledo)

Es uno de los museos más antiguos de nuestro país y nació para la conservación y difusión de objetos de la historia militar. Su antecedente más remoto fue el Real Museo Militar creado en 1803 por órdenes de Godoy. Después de la existencia de varios museos parciales de Armas y Cuerpos del Ejército, en 1929 se planteó la creación de un museo único que reuniera los ya existentes, proyecto que se materializó en 1932 con el Museo Histórico Militar. En el año 2009 el museo se trasladó al Alcázar de Toledo (fig. 26), que tiene sus orígenes en una fortaleza árabe del siglo VIII.



Fig. 26. Actual sede del Museo del Ejército en el Alcázar de Toledo.

Las dos plantas de la Plaza de Armas del Alcázar albergan el recorrido histórico desde la Monarquía Hispánica hasta el siglo XX. Las plantas sótano y semisótano, se destinan a las Salas Temáticas que contienen, por tipologías o colecciones cerradas, las piezas más destacadas del museo: la sala de artillería con piezas medievales, la colección de armas de fuego portátiles de todas las épocas (fig. 27), la exposición de piezas etnográficas de la Cochinchina y del Pacífico, las miniaturas (fig. 28), las banderas y las armas blancas. Este museo ha recibido importantes legados y donaciones, como la colección de la Casa Ducal de Medinaceli y el Museo Romero Ortiz, que disponen de salas específicas. También tiene una sala dedicada a la propia historia del Alcázar.



Fig. 27. Vitrina con armas de fuego portátiles.

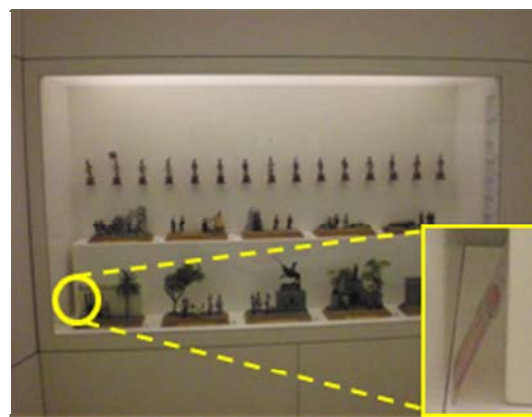


Fig. 28. Vitrina con miniaturas.

Los museos militares albergan bienes culturales de una gran variedad y muy frecuentemente dichos bienes comparten vitrinas, expositores y salas, como requiere el discurso histórico que reconstruyen. El Museo del Ejército es el mayor exponente de los museos militares españoles, por la riqueza de sus fondos y por el edificio histórico singular que ocupa. Se trata de un museo instalado de acuerdo con los criterios expositivos y de conservación del siglo XXI. Cuenta con los sistemas de control climático y de seguridad más avanzados. Los bienes culturales se presentan en vitrinas, generalmente de cierre automático, en las que es posible controlar la iluminación y la ventilación. En la fig. 29 se muestran las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores y en la tabla 11 la descripción de estas posiciones.

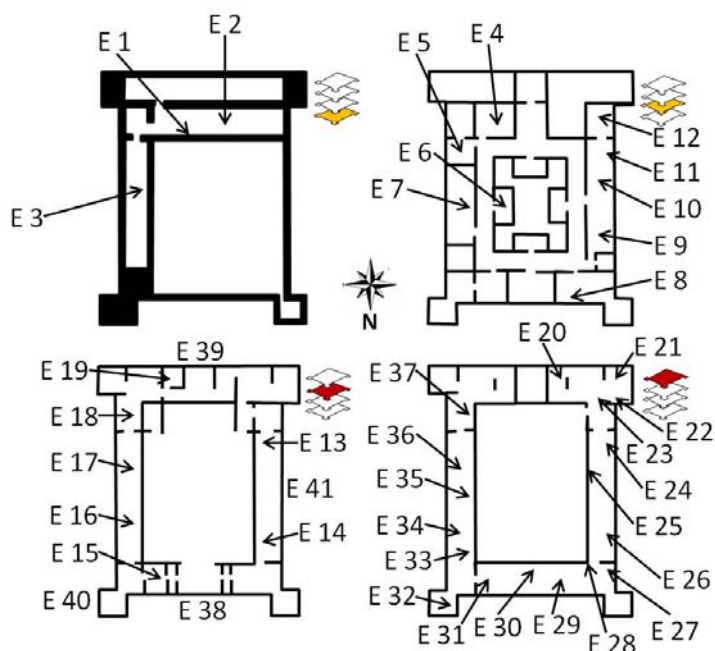


Fig. 29. Planos con las posiciones de los sensores instalados en las plantas del Museo del Ejército.

Tabla 11. Descripción de las posiciones de los sensores instalados en el Museo del Ejército.

Posición	Descripción
E 1	En la sala de Banderas, en el interior de la vitrina V030, apoyado en el lateral izquierdo de la segunda bandeja
E 2	En la sala Banderas, en el interior de la vitrina V003, colgado en el extremo derecho de la primera bandeja de la vitrina
E 3	En el ambiente de la sala de artillería, colgado de un soporte de un cañón
E 4	En la sala de Etnografía, en el interior de la vitrina V004, apoyado en el lateral izquierdo de la peana de la izquierda
E 5	En el interior de una vitrina de miniaturas de la sala Pla Dalmau
E 6	En la sala de Condecoraciones en el interior de la vitrina V019, apoyado en la peana en su parte derecha
E 7	En la sala de Miniaturas, en el interior de la vitrina V008, apoyado en el lateral izquierdo de la peana.
E 8	En la sala de Uniformidad, en el interior de la vitrina V019, colgado de un soporte inferior
E 9	En la sala Casa Ducal Medinaceli, en el interior de la vitrina V012, colgado de un soporte interior de una media armadura.
E 10	En la sala Casa Ducal Medinaceli, en el interior de la vitrina V026, apoyado tras una polvorera grande
E 11	En la Casa Ducal Medinaceli, en el interior de la vitrina V027, apoyado en la parte izquierda del soporte
E 12	En la Casa Ducal Medinaceli, en el interior de la vitrina V030, colgado del soporte de una pistolera
E 13	En la sala Monarquía Hispánica, en el interior de la vitrina V005, en la parte posterior de la peana de la marlota
E 14	En la sala Monarquía Hispánica, en la vitrina V017, colgado del soporte del peto central de la vitrina.
E 15	En la sala Monarquía Ilustrada, en el ambiente de sala, apoyado en el rodapié tras la vitrina
E 16	En la sala Liberales y Absolutistas, en la vitrina V046, apoyado en la parte izquierda entre la peana y la vitrina
E 17	En la sala Liberales y Absolutistas, en el interior de la vitrina V071, apoyado en el pie del soporte de una de las piezas
E 18	En la sala Liberales y Absolutistas, en el interior de la vitrina V077, apoyado tras la peana con el sello
E 19	En el despacho del Coronel Moscardó, colgado de la cadena bajo el atril del diario del asedio, en el ambiente del despacho
E 20	En la sala Estado Liberal, en el interior de la vitrina V008, colgado de una palomilla que sujeta un maniquí
E 21	En la sala Estado Liberal, en el interior de la vitrina V012, colgado del soporte del plato de hierro que contiene la vitrina
E 22	En la sala Estado Liberal, en el interior de la vitrina V054, colgado del soporte superior de una linterna.
E 23	En la sala Estado Liberal, en el interior de la jaima del príncipe Muley Abbas
E 24	En la sala Estado Liberal, en el interior de la vitrina V087, apoyado tras el proyectil metálico que se muestra
E 25	En la sala Estado Liberal, en el interior de la vitrina V094, colgando de la palomilla del soporte del uniforme
E 26	En la sala Estado liberal, en el interior de la vitrina V095, apoyado tras la peana con lentes y microscopio
E 27	En la sala Restauración Monárquica, en el interior de la vitrina V006, tras la peana con un bote y una máscara de gas
E 28	En la sala Restauración Monárquica, junto a la vitrina V006, en el ambiente libre de sala
E 29	En la sala Restauración Monárquica, en el interior de la vitrina V035, apoyado en el suelo de la vitrina
E 30	En la sala Restauración Monárquica, en el interior de la vitrina V045, apoyado en la bandeja inferior de la vitrina en su parte izquierda, con estandarte y mandil de Katipunam
E 31	En la sala Restauración Monárquica, en el interior de la vitrina V072, colgado del soporte del documento de la izquierda
E 32	En la sala Restauración Monárquica, instalado en el interior de la vitrina V076, colgado del soporte de la estampa de la izquierda.
E 33	En la sala Siglo XX, en el interior de la vitrina V021, colgado de una palomilla de un maniquí

Tabla 11 (continuación). Descripción de las posiciones de los sensores instalados en el Museo del Ejército.

Posición	Descripción
E 34	En la sala Siglo XX, en el interior de la vitrina V026, apoyado tras la peana con un plato
E 35	En la sala Siglo XX, en el interior de la vitrina V066, colgado de la palomilla de maniquí con una chaqueta
E 36	En la sala Siglo XX, en el interior de la vitrina V110, colgado de la palomilla del maniquí
E 37	En la sala Siglo XX, en el interior de la vitrina V108, apoyado tras la peana con una pistola
E 38	En el exterior del Alcázar de Toledo, apoyado en el alfeizar de una ventana de la fachada Norte
E 39	En el exterior del Alcázar de Toledo, colgado de un clavo en la zona de acceso, próxima a la entrada al museo de la fachada Sur
E 40	En el exterior del Alcázar de Toledo, colgado de un tronillo de la terraza del jardín de la fachada Este
E 41	En el exterior del Alcázar de Toledo, apoyado en el alfeizar de una ventana de la fachada Oeste

Las respuestas de los sensores se registraron desde octubre de 2011 hasta abril de 2012. Para ello se utilizó una unidad portátil de medida fabricada según la patente citada anteriormente [98], en la cual se introdujeron mejoras consistentes en una sonda de temperatura y un sistema de compensación de la temperatura, para evitar los datos espurios que los componentes electrónicos afectados por los cambios de temperatura pudieran producir (fig. 30).



Fig. 30. Unidad portátil de medida para el registro de la respuesta óptica de los sensores en el Museo del Ejército. Escala en centímetros.

Evidentemente, las gráficas de calibración que se utilizaron fueron elaboradas con la misma unidad de medida mencionada. Su funcionamiento permitía utilizarla *in situ*, transportándola fácilmente de una sala a otra del museo. Habitualmente la unidad de medida se conectó a un ordenador portátil mediante un cable USB. La respuesta de cada sensor se tomó al pie de la posición correspondiente e instantáneamente el valor de pH detectado aparecía en la pantalla del ordenador en el que se instaló el software de gestión correspondiente [98, 101].

La metodología de evaluación en el Museo del Ejército consistió en instalar los sensores en las posiciones seleccionadas, registrar su respuesta óptica cada semana durante el período total de la evaluación, con la unidad portátil de medida que se ha descrito más arriba, y sustituir o reponer los sensores que fue necesario por contingencias de deterioro, extravío o

sustracción. Aunque no se apreció una degradación importante en los sensores instalados en el interior del museo, se llevó a cabo una sustitución de todos ellos el 25 de enero de 2011 (aproximadamente a mitad del tiempo global de evaluación).

3.5.5. Museo Comarcal de Molina de Aragón (Guadalajara)

El Museo Comarcal de Molina de Aragón está situado en la planta baja del Real Convento de San Francisco de esta localidad (fig. 31), fundado por la Infanta Doña Blanca, a finales del siglo XIII. Fue reconstruido posteriormente en el siglo XVIII y extinguido en 1835. Junto a la iglesia se erigió la capilla de la Orden Tercera de San Francisco que se reconvirtió en 2003 en el Museo Comarcal. Este museo alberga importantes colecciones de arqueología celtibérica y romana, de Entomología, Paleontología, etc. La arqueología de la zona está representada con materiales que abarcan desde el Paleolítico hasta la Baja Edad Media.



Fig. 31. Museo Comarcal de Molina de Aragón en el Real Convento de San Francisco.

Al contrario que el Museo del Ejército, el Museo Comarcal de Molina de Aragón es un recinto de dimensiones moderadas (600 m²) que, aunque presenta muchos de los bienes culturales en modernas vitrinas (figs. 32 y 33), no dispone de sistemas de control climático automáticos. Aún así, este museo presenta importantes similitudes con el Museo del Ejército: alberga bienes culturales variados que frecuentemente comparten vitrina o sala, y su sede es un edificio histórico singular (Real Convento de San Francisco) que, al igual que en el caso del Alcázar de Toledo, puede influir en la distribución, presentación y conservación de los bienes culturales. Por otro lado, ambos museos están ubicados en zonas geográficas comparables (Toledo y Guadalajara, respectivamente).



Fig. 32. Expositor de madera con insectos.



Fig. 33. Vitrina de conglomerado revestida de tejido conteniendo piezas cerámicas.

En la fig. 34 y tabla 12 se muestran las posiciones seleccionadas para la instalación de sensores y su descripción.

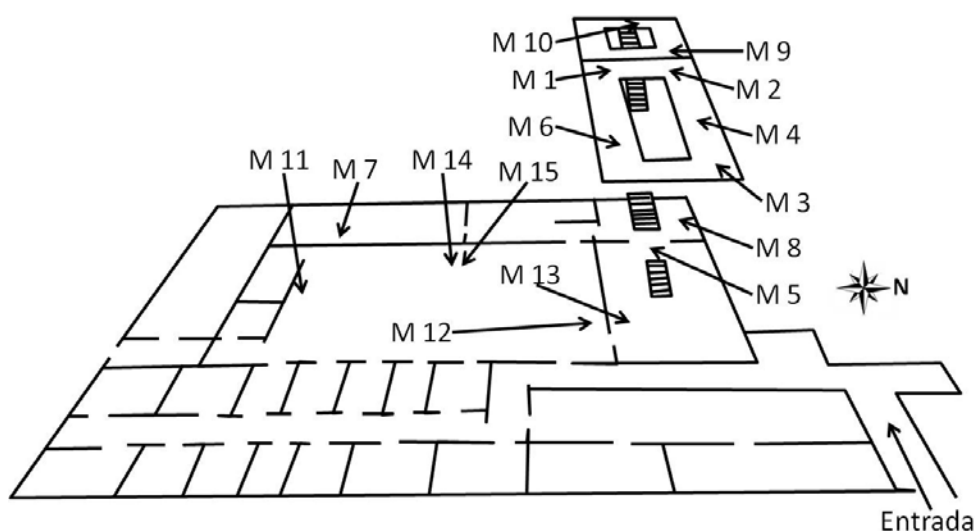


Fig. 34. Posiciones de los sensores instalados en el Museo Comarcal de Molina de Aragón.

Las respuestas de los sensores se registraron desde marzo de 2012 hasta marzo de 2013, con la unidad portátil de medida fabricada según la patente [98], que incluía las siguientes mejoras: sonda de temperatura, sistema de compensación de temperatura para evitar los datos espurios que los componentes electrónicos sensibles a los cambios de temperatura pudieran producir, y sonda externa de humedad relativa (fig. 35). Las gráficas de calibración que se utilizaron se elaboraron con la unidad portátil de medida mencionada.

La metodología de evaluación en el Museo Comarcal de Molina de Aragón consistió en instalar los sensores en las posiciones seleccionadas y registran su respuesta óptica tras períodos no regulares de tiempo. La primera serie de medidas se realizó cada 48 días aproximadamente (entre el 22 de marzo y el 27 de junio de 2012), y la segunda serie de medidas cada 14 días aproximadamente (entre el 20 de febrero y el 21 de marzo de 2013). En cada serie de medidas se utilizó un juego nuevo de sensores, siempre calibrados con la unidad de medida que se utilizó para registrar *in situ* las respuestas de los sensores.

Tabla 12. Descripción de las posiciones de los sensores instalados en el Museo Comarcal de Molina de Aragón.

Posición	Descripción
M 1	En el ambiente de la sala al fondo de la segunda planta
M 2	En el interior de una vitrina de conglomerado con piezas cerámicas
M 3	En el interior de una vitrina de conglomerado con materiales variados
M 4	En el interior de una vitrina de conglomerado con piezas metálicas
M 5	En el ambiente de sala, al fondo de la primera planta de la exposición temporal
M 6	En el interior de una vitrina de conglomerado con varias piezas metálicas
M 7	En el interior de un expositor de madera con un bote de repelente
M 8	En el interior de una vitrina con animales naturalizados y bolas de alcanfor
M 9	En el interior de un expositor de madera con insectos y bolas de alcanfor
M 10	En el ambiente de sala, donde se instaló recientemente la tarima
M 11	En el interior de una vitrina de material sintético en una galería que da al patio
M 12	En el interior de una vitrina de conglomerado envejecido
M 13	En el interior de una vitrina de conglomerado envejecido
M 14	En el exterior del edificio del museo, con orientación Noreste
M 15	En el exterior del edificio del museo, con orientación Noreste

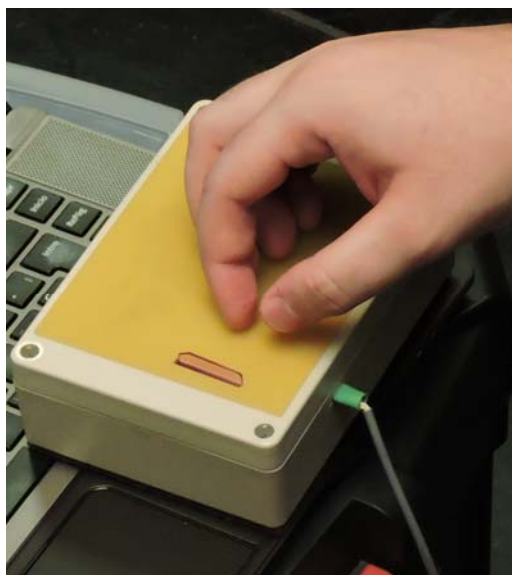


Fig. 35. Unidad portátil de medida utilizada para el registro de la respuesta de los sensores en el Museo Comarcal de Molina de Aragón.

3.5.6. Museo de la Academia General Militar (Zaragoza)

El Museo de la AGM, ubicado en la propia Academia, dispone de ocho salas en las que se exponen diversos fondos relativos a los Sitios de Zaragoza y a la AGM, así como algunos referidos a la vinculación de la Academia con la ciudad e instituciones zaragozanas y aragonesas (fig. 36).

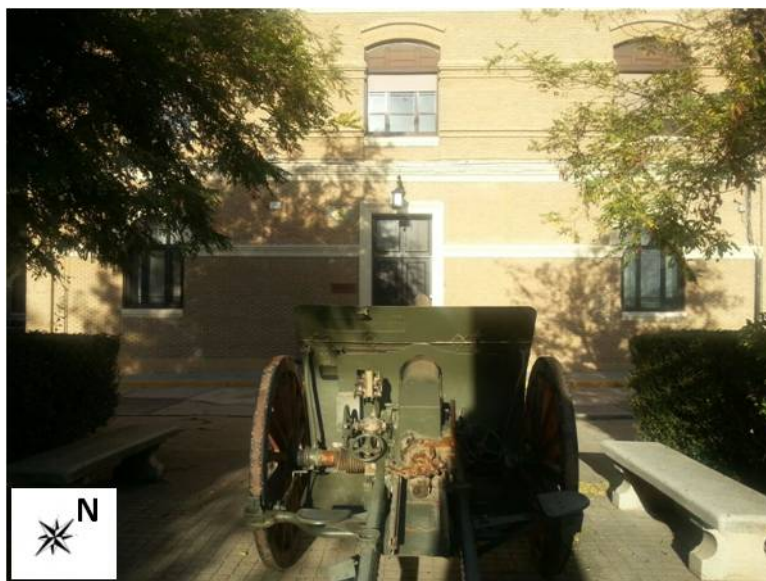


Fig. 36. Fachada del Museo de la AGM de Zaragoza.

Este museo tiene su origen en 1947, durante la tercera época de la Academia. Al finalizar la Guerra Civil, y una vez reabierto la AGM en 1942 en su antigua sede zaragozana, el General Director Santiago Amado Loriga, apoyado por el Jefe del Estado, el Ayuntamiento de Zaragoza y otras entidades zaragozanas, creó un Museo de los Sitios, filial y dependiente del Museo del Ejército, donde se recopilaban armas, grabados y objetos. En 1950 el museo fue desmantelado y la mayor parte de sus fondos se devolvieron a su lugar de procedencia, aunque se conservaron los más representativos, que siguen siendo la base del actual museo. En 1962 el General Eduardo de Madariaga decidió volver a construir el museo y dos años más tarde se inauguró la sala única que lo componía. En julio de 1982 los Reyes D. Juan Carlos I y Dña. Sofía inauguraron una ampliación del museo, y diez años más tarde se inauguró su ampliación más importante. En la actualidad, el museo consta de 7 salas.

Como ya se ha indicado en el caso del Museo del Ejército de Toledo, los museos militares revisten gran interés en el estudio de la interacción mutua de muy diversos bienes culturales o, lo que es lo mismo, de los materiales que los constituyen. El Museo de la AGM representa el paradigma de museo romántico típico del siglo XIX, al contrario del Museo del Ejército de Toledo que es un museo adaptado a los criterios de exhibición y conservación del siglo XXI. En el Museo de la AGM los bienes culturales se distribuyen aproximadamente en un 50 % en vitrinas, o bien directamente en las salas (figs. 37 y 38). Este museo también difiere del Museo del Ejército en su extensión, mucho más reducida, y en su régimen de visitas que es relativamente limitado. El Museo de la AGM distribuye sus fondos en la Sala Museo propiamente dicha, la Sala de Banderas y la Sala de Directores de la AGM.



Fig. 37. Vista de una sala del Museo de la AGM dedicada a armas de fuego.



Fig. 38. Libro de Honor de la II Época que se conserva en una vitrina del Museo de la AGM.

La fig. 39 muestra las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores, y en la tabla 7 se recoge una descripción de su ubicación.

A continuación se resumen las características de las evaluaciones llevadas a cabo:

- Evaluación 1: desde diciembre de 2011 hasta marzo de 2013, en el interior del museo, en el interior de diversos edificios de la Academia con bienes culturales gestionados por la Dirección del Museo y en el exterior de diversos edificios de la Academia.
- Evaluación 2: en mayo de 2013, en el interior del Museo, en el interior de diversos edificios de la Academia con bienes culturales gestionados por la Dirección del Museo, y en el exterior de diversos edificios de la Academia.
- Evaluación 3: en septiembre 2013, en el interior del Museo y en el exterior de diversos edificios de la Academia.
- Evaluación 4: en febrero de 2014, en el interior del Museo.

En la evaluación 1, realizada durante 16 meses consecutivos, se instalaron 5 sensores en el interior de los edificios (el ambiente libre de salas y dentro de vitrinas), y en la evaluación 2 se instalaron 3 sensores (también en ambiente libre de salas y dentro de vitrinas). El procedimiento de exposición y recogida de resultados de los sensores fue diferente en ambas evaluaciones. En la evaluación 1 los sensores se instalaron en las posiciones seleccionadas y sus respuestas ópticas se recogieron periódicamente cada 6-8 semanas a lo largo de todo el tiempo de la evaluación entre diciembre de 2011 y marzo de 2013. Esta metodología de medida vino determinada por la disponibilidad de acceso a la AGM en Zaragoza, realizando el desplazamiento desde Madrid en el mismo día en el que se registraban las respuestas de los sensores. En general los sensores se quedaban instalados en sus respectivas posiciones hasta el registro siguiente de sus respuestas en que, si era necesario, se sustituían por otros si se observaban en ellos signos de deterioro o si se habían extraviado. En noviembre de 2012 se realizó la sustitución de todos ellos por una serie nueva de sensores, ya que el período global de exposición fue muy prolongado y se observó visualmente que, en algunos casos, el tiempo de vida en servicio de los sensores se había superado.

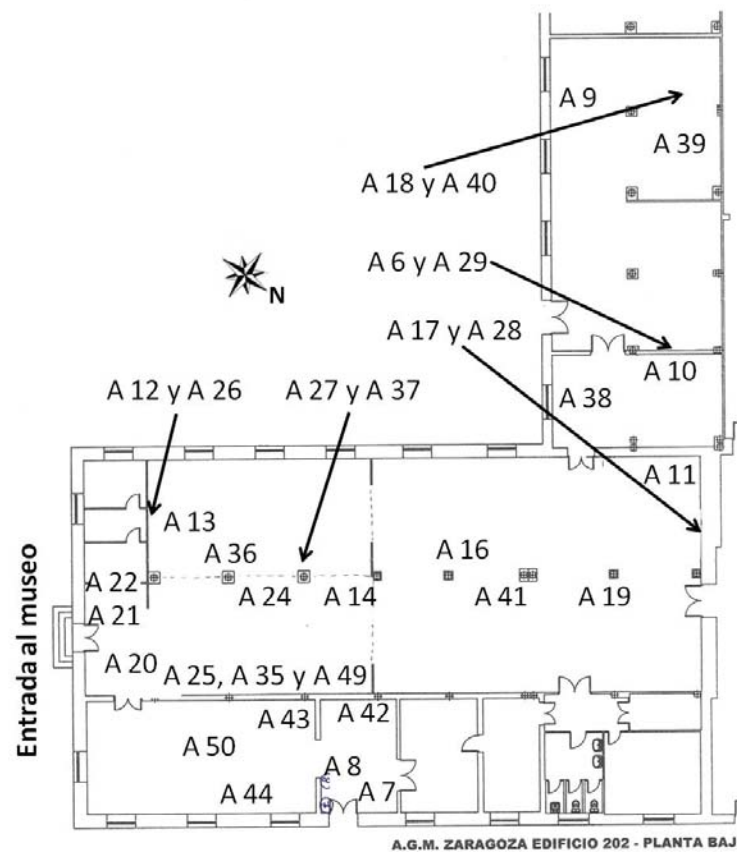


Fig. 39. Posiciones de los sensores instalados en los edificios varios, exteriores y el Museo de la AGM.

En la evaluación 2 los sensores se instalaron en las posiciones seleccionadas y sus respuestas ópticas se recogieron diariamente a lo largo de 14 días (24 de abril 2013 a 8 de mayo de 2013).

Tabla 13. Descripción de las posiciones de los sensores instalados en edificios varios, exteriores y el Museo de la AGM.

Posición	Descripción
A 1	En la Sala Banderas, en el interior de la vitrina con la bandera de la AGM
A 2	En la Sala Banderas, en el interior de la vitrina con la Constitución Española
A 3	En la Sala Directores, colgado tras un cuadro del Alcázar de Toledo
A 4	En la Sala Directores, colgado tras el cuadro del General Director Pinilla
A 5	En el salón de actos, colgado en uno de los laterales junto a una cortina
A 6	Dentro de la vitrina con el Libro de honor de la II Época
A 7	Dentro de la vitrina que contiene el manto de la Virgen del Pilar
A 8	Colgado tras un cuadro con un título de recompensa de Napoleón Bonaparte
A 9	Apoyado tras la vitrina con el uniforme de Húsares de la Princesa
A 10	En el interior de una vitrina con miniaturas
A 11	En el interior de una vitrina con municiones varias
A 12	Apoyado en la pared tras la urna que contiene el bordado de la bandera original de S.M. la Reina María Cristina
A 13	Dentro de la urna con el bordado de la bandera original de S.M. la Reina María Cristina
A 14	Apoyado en la pared del fondo de la sala de recepción de visitantes
A 15	Colgado en una ventana en el exterior del museo
A 16	Apoyado en la pared tras una urna que contiene una miniatura de un camión de transporte
A 17	Colgado junto al gatillo de un fusil que está en la pared del museo
A 18	Sobre una vitrina que contiene sables
A 19	Dentro de una vitrina que contiene equipos electrónicos antiguos
A 20	Colgado de un maniquí que se encuentra a la entrada del museo
A 21	Dentro del buzón que está en la puerta de acceso del museo
A 22	Apoyado en la pared muy cerca de la puerta de acceso del Museo
A 23	Colgado de una ventana en el exterior, junto a la Sala de Directores
A 24	Apoyado en una columna de la sala de recepción de visitantes, frente al sensor A 14
A 25	En el interior de la vitrina de Metopas.
A 26	Apoyado en la pared, tras la urna con el bordado de la bandera de S.M. la Reina María Cristina
A 27	Dentro del Libro de Honor de la II Época
A 28	Colgado junto al gatillo de un fusil que está en la pared opuesta a la entrada del museo
A 29	En el interior de la vitrina que contiene el Libro de Honor de la II Época
A 30	Colgado de la ventana en el exterior del edificio del museo
A 31	En la Sala Banderas, en el interior de la vitrina con la Constitución Española
A 32	En la Sala Banderas, en el interior de la vitrina que contiene la bandera de la AGM
A 33	En la Sala Directores, colgado tras el cuadro del General Director Pinilla
A 34	Colgado en una ventana en el exterior, junto a la Sala de Directores
A 35	Dentro de la vitrina con Metopas, ligeramente abierta
A 36	En el interior de la vitrina con el Libro de Honor de la II Época
A 37	Dentro de la vitrina que contiene el Libro de Honor de la III Época
A 38	En el interior de una vitrina que contiene miniaturas
A 39	Dentro de una vitrina con pistolas
A 40	Sobre una vitrina que contiene sables
A 41	En el interior de la vitrina de Topografía
A 42	En el interior de la vitrina de la Sala de los Sitios
A 43	Dentro de la vitrina de condecoraciones
A 44	En la vitrina que contiene la espada de Enrique el Navegante
A 45	Colgado de la ventana en el exterior del edificio del museo
A 46	En exterior junto a un cañón próximo a la entrada del edificio del museo
A 47	En el exterior próximo al cañón Trubia, cerca del Club
A 48	En el exterior junto al jardín 88
A 49	En el interior de la vitrina con Metopas
A 50	Dentro de la vitrina del uniforme de Juan Carlos I

Para realizar esta metodología de evaluación durante 14 días, fue necesario permanecer en Zaragoza y desplazarse diariamente a la AGM. Los sensores se retiraron el último día de la recogida de resultados. Esta metodología tenía la ventaja respecto a la anterior de que no era

necesario sustituir ni regenerar los sensores, ya que el período completo de la evaluación (aproximadamente de una semana o, a lo sumo, 14 días) está comprendido en el tiempo de vida o servicio de los sensores. Por otro lado, hay que señalar que la experiencia adquirida en las evaluaciones ambientales llevadas a cabo anteriormente indicaba que los valores promedio de pH frecuentemente coincidían o se aproximaban bastante a los datos de pH registrados durante la primera semana o, más concretamente, a los datos registrados desde el segundo día desde la instalación de los sensores hasta el quinto o el sexto día. Por ello, se decidió aplicar esta última metodología, llevada a cabo en la evaluación 2, en las evaluaciones 3 y 4.

En todas las evaluaciones llevadas a cabo en la AGM la respuesta óptica de los sensores se registró con una unidad portátil de medida fabricada según la patente [98], y que incluía las mejoras de la unidad que se utilizó en el Museo del Ejército, además de estar provista de una sonda externa de humedad relativa (fig. 40).

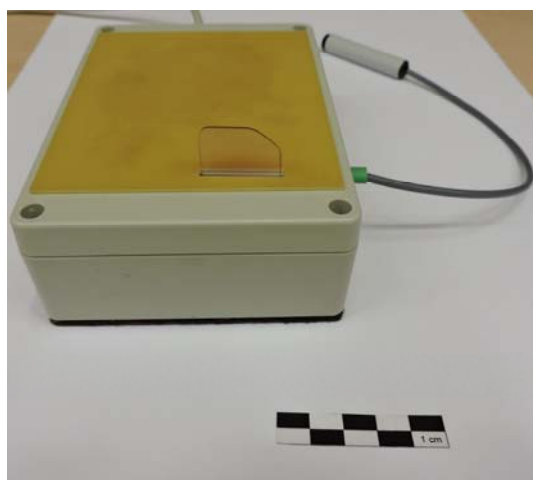


Fig. 40. Unidad portátil de medida utilizada en las evaluaciones ambientales realizadas en el Museo de la AGM. Escala en centímetros.

Las gráficas de calibración que se utilizaron para la gestión de los resultados de los sensores instalados en la AGM se elaboraron con la unidad portátil de medida mostrada en la fig. 40. Al igual que la unidad de medida usada en la evaluación ambiental del Museo del Ejército, esta nueva unidad de medida se conectó mediante un cable USB a un ordenador portátil en el que estaba instalado el software específico que transforma las respuestas de los sensores en valores de pH.

3.5.7. Biblioteca Histórica de la Academia General Militar (Zaragoza)

La Biblioteca de la AGM, que depende directamente de la Dirección de la AGM, está organizada en dos secciones: la Biblioteca Histórica y la Biblioteca de Alumnos. La primera está dedicada fundamentalmente a la investigación y contiene fondos desde el siglo XVII al año 1970. La segunda, dedicada al apoyo de los planes de estudios que se imparten, contiene los fondos desde 1971 hasta la actualidad. La biblioteca de la AGM se creó en el año 1927 para atender a la formación de los alumnos, y ha sufrido las mismas vicisitudes históricas que la Academia.

Del año 1931 al 1941 siguió ejerciendo sus funciones, atendiendo a las diferentes organizaciones militares que ocuparon el acuartelamiento. En 1941 pasó a ser biblioteca de la Academia de Infantería, instalada provisionalmente en este acuartelamiento, ya que el Alcázar de Toledo, su hogar histórico, estaba siendo reconstruido después de la Guerra Civil. Una vez reinstaurada la AGM, pasó a ejercer su función inicial con este centro de enseñanza. A finales de la década de los años 80 se amplió la AGM y la biblioteca se instaló en un edificio nuevo, organizándose entonces en las dos bibliotecas que actualmente la constituyen: la Biblioteca Histórica en el edificio antiguo (fig. 41) y la Biblioteca de Alumnos en el nuevo.



Fig. 41. Sala de lectura de la Biblioteca Histórica de la AGM en Zaragoza.

La Biblioteca Histórica de la AGM constituye un recinto de dimensiones limitadas de dos plantas (240 m²) en donde coexisten principalmente libros y documentos en papel y afines, con mobiliario en maderas nobles. No dispone de sistemas automáticos de control ambiental o de iluminación, y su uso está restringido, en cuanto a acceso a los bienes culturales que alberga y a los visitantes en general. Los volúmenes se distribuyen en librerías-vitrina, en general temáticamente, por lo que en una misma librería se pueden encontrar documentos de muy diferentes fechas y de materiales de distintas características. El estudio de las condiciones de conservación de esta biblioteca es interesante desde el punto de vista de la posible influencia del mobiliario (fig. 42), de la distribución de sus fondos (de sus materiales, fig. 43) y su potencial efecto sinérgico frente a las condiciones ambientales.

La fig. 44 y la tabla 14 muestran un esquema con la ubicación de las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores y su descripción, respectivamente.



Fig. 42. Pupitre de madera de la Biblioteca Histórica de la AGM.



Fig. 43. Sensor en el interior del libro (tejuelo 277) de la Biblioteca Histórica de la AGM.

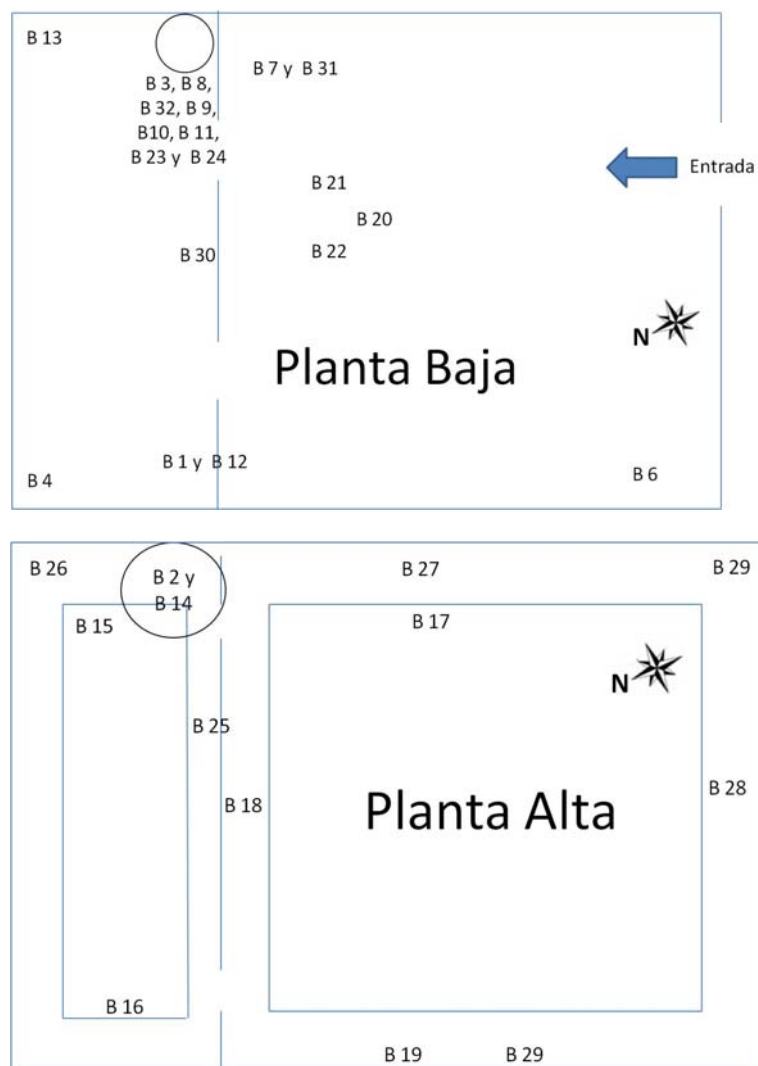


Fig. 44. Planos con las posiciones de instalación de sensores en la Biblioteca Histórica de la AGM.

Tabla 14. Descripción de las posiciones de los sensores instalados en la Biblioteca Histórica de la AGM.

Posición	Descripción
B 1	En el interior de una librería al fondo de la planta baja, junto a los tejuelos 77 y 78
B 2	Colgado de la escalera de caracol que comunica la planta baja con la primera planta
B 3	Colgado dentro en una estantería de la planta baja, junto a los tejuelos 442 y 443
B 4	En la planta alta, en una estantería junto a los tejuelos 4714 y 4715
B 5	Instalado en planta alta, dentro de una estantería junto a los tejuelos 14021 y 14022
B 6	En la primera sala de la planta baja, colgado de un cuadro de la pared
B 7	En la primera sala de la planta baja, dentro de un pupitre
B 8	En la segunda sala de la planta baja, en el interior de la vitrina A1
B 9	En la segunda sala de la planta baja, en el interior del libro con tejuelo 176 de la vitrina A1
B 10	En la segunda sala de la planta baja, en el interior del libro con tejuelo 52 de la vitrina A1
B 11	En la segunda sala de la planta baja, en el interior del libro con tejuelo 281 de la vitrina A3
B 12	En la segunda sala de la planta baja, en el interior del libro con tejuelo 285 de la vitrina A3
B 13	En la segunda sala de la planta baja, en el interior del libro con tejuelo 1640 de la vitrina A8
B 14	Colgado de la escalera de caracol que comunica la planta baja con la primera planta
B 15	En la primera planta en la sala del fondo, colgado de un farol cerca de la vitrina B13
B 16	En la primera planta en la sala del fondo, colgado de un farol cerca de la vitrina B5
B 17	En la primera planta en la sala del fondo, colgado de un farol cerca de la vitrina C3
B 18	En la primera planta en la sala junto a la entrada, colgado de un farol cerca de la vitrina C22
B 19	En la primera planta en la sala junto a la entrada, colgado de un farol cerca de la vitrina C18
B 20	En el interior del Atlas de la Guerra de África
B 21	Dentro del Atlas Topográfico de las Guerras Carlistas
B 22	En el interior del Homenaje de Adhesión, en la página 3
B 23	Entre los libros de piel con tejuelo 175 y 176
B 24	Entre los libros con cubiertas de pergamino con tejuelos 174 y 172
B 25	En el interior de la vitrina B2 de la primera planta en la sala del fondo, junto al libro con tejuelo 2449
B 26	En el interior de la vitrina B9 de la primera planta en la sala del fondo, junto al libro con tejuelo 594
B 27	En el interior de la vitrina C4 de la primera planta en la sala junto a la entrada, cerca del libro con tejuelo 11802
B 28	En el interior de la vitrina C11, parcialmente abierta, de la primera planta en la sala junto a la entrada, cerca del libro con tejuelo 14372
B 29	En el interior de la vitrina C17 de la primera planta en la sala junto a la entrada, cerca del libro con tejuelo 17280
B 30	Dentro del libro con el tejuelo 277, en la página 47
B 31	En la primera sala de la planta baja, dentro de un pupitre
B 32	En la segunda sala de la planta baja, en el interior de la vitrina A1

En la Biblioteca Histórica de la AGM se llevaron a cabo cuatro evaluaciones ambientales cuyas características son las siguientes:

- Evaluación 1: desde noviembre de 2012 hasta febrero de 2013, en el ambiente libre de salas y en el interior de librerías con puertas.
- Evaluación 2: en mayo de 2013, en el ambiente libre de salas, en el interior de librerías con puertas y dentro de libros.

- Evaluación 3: en septiembre de 2013, en el interior de librerías con puertas, dentro de libros y en contacto con cubiertas de libros (entre dos libros con el mismo material de cubierta).
- Evaluación 4: en febrero de 2014, en el interior de librerías con puertas y en el interior de un pupitre de lectura.

De los sensores instalados en el ambiente libre de sala, en la posición B2 se realizó la evaluación 1 durante 4 meses consecutivos, y en el resto de las posiciones de este grupo se realizó la evaluación 2 durante 14 días (del 24 de abril al 8 de mayo de 2013). El procedimiento de exposición y recogida de resultados de los sensores fue diferente en ambas evaluaciones.

En la evaluación 1 los sensores se instalaron en las posiciones seleccionadas y su respuesta óptica se recogió periódicamente cada 6-8 semanas a lo largo de todo el tiempo de la evaluación entre noviembre de 2012 y febrero de 2013. Al igual que en el caso de la evaluación ambiental del Museo de la AGM y otras dependencias de la Academia, esta metodología dependió de la disponibilidad de acceso a la AGM en Zaragoza, realizando el desplazamiento desde Madrid en el mismo día en el que se registraba la respuesta de los sensores. Los sensores se quedaron instalados en sus posiciones hasta el registro siguiente de su respuesta. En noviembre de 2012 se realizó una sustitución total de los sensores instalados, ya que el periodo global de exposición fue bastante prolongado y podría haber superado la vida en servicio del sensor.

En la evaluación 2, los sensores se instalaron en las posiciones seleccionadas y las respuestas ópticas se recogieron diariamente a lo largo de 14 días. Para llevar a cabo esta metodología de registro de resultados fue necesario permanecer en Zaragoza y desplazarse diariamente a la AGM. Los sensores se retiraron el último día de la recogida de resultados. Este procedimiento de medida tenía la ventaja respecto a la evaluación 1 de que no era necesario sustituir ni regenerar los sensores, ya que el período completo de la evaluación (aproximadamente una semana o, a lo sumo, 10 días) está comprendido con seguridad en el tiempo de vida o servicio de los sensores. Además, la experiencia acumulada en las evaluaciones realizadas anteriormente indicaba que los valores promedio de pH frecuentemente coincidían o se aproximaban bastante a los datos de pH registrados durante la primera semana o, concretamente, a los resultados obtenidos desde el segundo día desde la instalación de los sensores hasta el quinto o el sexto día.

En todas las evaluaciones realizadas en la Biblioteca Histórica de la AGM la respuesta óptica de los sensores se registró con la misma unidad portátil de medida que se usó en el Museo de la AGM y en otras dependencias de la Academia. Asimismo, las gráficas de calibración que se utilizaron para la gestión de los resultados de los sensores instalados en la biblioteca se elaboraron con dicha unidad de medida.

3.5.8. Fundación Centro Nacional del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de La Granja (Segovia)

La Real Fábrica de Cristales (RFC) se construyó en 1727 (fig. 45) a la llegada de los Borbones a España con la intención de poder abastecer de objetos lujosos a los palacios, reducir los productos importados y proteger así la industria nacional. Junto con las otras Reales Fábricas, su instauración supuso una gran inversión ya que, además de su costoso mantenimiento, había que sumar la adquisición de tecnología y personal cualificado extranjero, lo que estaba propiciando los avances tecnológicos y artísticos más importantes de toda la Europa ilustrada.



Fig. 45. Vista Aérea de la Real Fábrica de Cristales de La Granja.

En la historia de la Real Fábrica de Cristales existieron dos épocas de esplendor. La primera durante la segunda mitad del reinado de Carlos III, cuando se realizaron lunas de espejos de grandes magnitudes (3,58 x 1,95 m), y la segunda de manufactura de vidrio hueco, durante el reinado de Carlos IV, alcanzándose las cotas de perfección más altas en la producción de objetos de mesa y adorno.

En 1808 la producción quedó paralizada por la Guerra de la Independencia, y no volvió a reanudar su funcionamiento hasta que Fernando VII en 1815 decidió impulsar los trabajos y recuperar su prestigio y esplendor. Tras Fernando VII la Real Fábrica perdió el respaldo de la Corona en 1933 y la producción se paralizó, hasta que Isabel II arrendó los edificios a particulares durante la segunda mitad del siglo XIX.

En 1911 se estableció la Cooperativa Obrera Esperanza, que arrendó los locales para producir vidrio plano mediante la técnica de manchones y una pequeña producción de vidrio al candelón o soplete. Cuatro años más tarde se creó la Sociedad Esperanza, S.A., con una importante participación de la compañía Saint-Gobain y Cristalería Española S. A., y orientó su inversión hacia la producción de moldeo mecánico. A partir de los años 30 se abandonó la elaboración manual de vidrio plano y se sustituyó por un vidrio industrial, y hacia 1941 se inició la fabricación de fibra de vidrio. Finalizado el contrato de arrendamiento en 1972 el edificio de

la Real Fábrica se abandonó, y diez años más tarde se constituyó la Fundación Centro Nacional del Vidrio (FCNV) que recuperó el edificio como centro vidriero español de referencia. Este edificio fue declarado Bien de Interés Cultural (BIC) por la Junta de Castilla y León en 1997.

Las razones que han motivado la instalación de los sensores en la Real Fábrica de Cristales se refieren al interés que presenta la evaluación de un edificio industrial histórico de grandes dimensiones, que actualmente se halla adaptado a diversas funciones culturales: museo, biblioteca (fig. 46), escuela-taller, área de producción artesanal de vidrio soplado (fig. 47), talleres de grabado, talla y decoración, aula magna, laboratorio, etc., en un entorno suburbano de clima continental de montaña (se ubica en la ladera norte de la Sierra de Guadarrama) en el que las bajas temperaturas y humedades relativas son características climáticas habituales. En estas condiciones ambientales es interesante estudiar el comportamiento de los sensores, especialmente su respuesta óptica cuando, como se espera, se trata de un lugar muy seco y con escasa contaminación urbana.



Fig. 46. Libros antiguos en la biblioteca de la FCNV.



Fig. 47. Horno de fusión de la zona de producción.

La fig. 48 y en la tabla 15 muestra las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores y su descripción.

En la FCNV-RFC se realizaron dos evaluaciones ambientales con las siguientes características:

- Evaluación 1: desde noviembre de 2011 hasta noviembre de 2012, en el interior de diversas dependencias (Museo Tecnológico del Vidrio, Biblioteca y zona de producción de vidrio) y en exteriores.
- Evaluación 2: en julio de 2013, en el interior de diversas dependencias (Museo Tecnológico del Vidrio, Biblioteca y zona de producción de vidrio) y en exteriores.

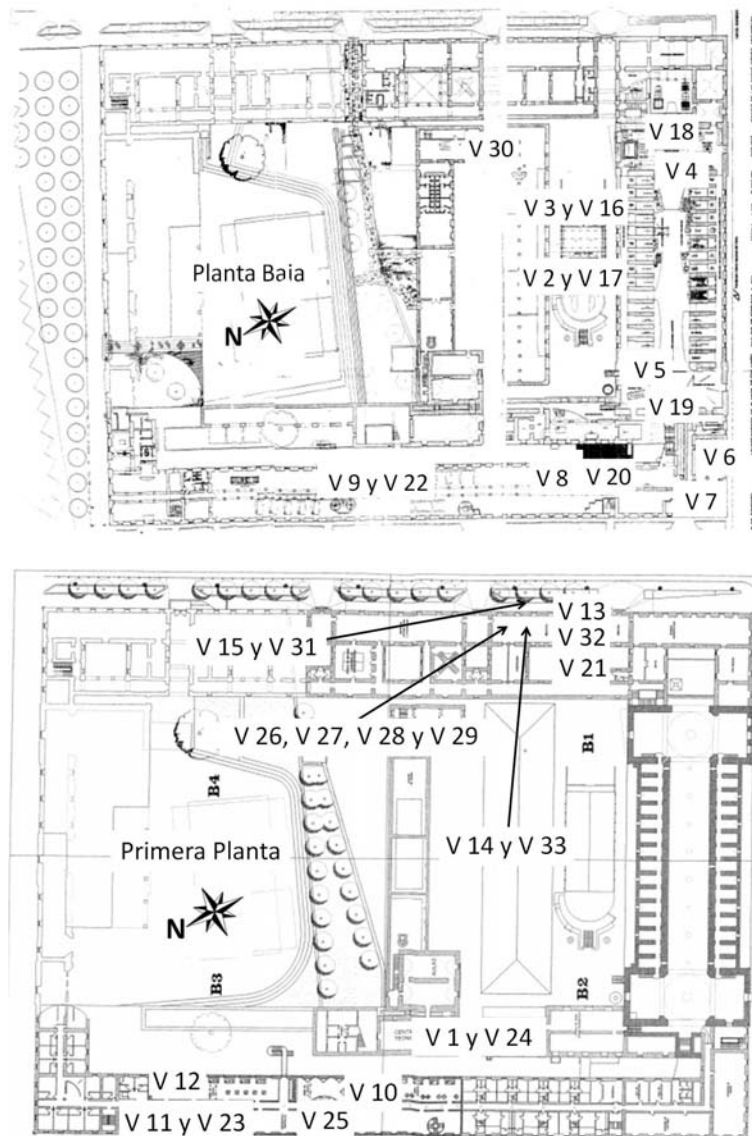


Fig. 48. Planos de la FCNV-RFC con las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores.

En la evaluación 1, realizada durante 13 meses consecutivos, se instalaron 11 sensores, de los cuales 9 se colocaron en diferentes salas o espacios expositivos y 2 en la zona de producción de vidrio. En la evaluación 2, realizada durante 7 días, se instalaron 8 sensores: 6 en diferentes salas o espacios expositivos y 2 en la zona de producción de vidrio. En ambas evaluaciones el procedimiento de recogida de resultados fue diferente. En la evaluación 1 los sensores se instalaron en las posiciones seleccionadas y sus respuestas ópticas se registraron periódicamente cada 7-10 días, excepto periodos vacacionales durante todo el período de la evaluación. En la evaluación 2 los sensores se instalaron en las posiciones seleccionadas y sus respuestas ópticas se recogieron cada día durante el período completo de la evaluación. Al igual que en casos anteriores, el procedimiento de la evaluación 2 garantizaba no tener que realizar regeneraciones ni sustituciones de los sensores, ya que el tiempo total de medida con ellos es menor que su tiempo de vida útil o de servicio.

Tabla 15. Descripción de las posiciones de los sensores instalados en la FCNV-RFC.

Posición	Descripción
V 1	Colgado en el exterior, junto a una ventana del laboratorio
V 2	Junto al arca de recocido de la zona de producción
V 3	Muy cerca de uno de los hornos de la zona de producción
V 4	Colgado de un cartel (descansaderos) de la primera cúpula del museo
V 5	Junto a la escalera que está cerca de la exposición de moldes, en la segunda cúpula del museo
V 6	En la sala de vidrieras del museo, en la vidriera de un obispo
V 7	Al lado de una televisión que se encuentra en la sala de las vidrieras
V 8	En una estantería que contiene vidrio antiguo
V 9	En la máquina del agua del museo
V 10	En el interior de una vitrina en la zona de vidrio contemporáneo del museo
V 11	Cerca de la escultura de “Meninas” de la zona de vidrio contemporáneo del museo
V 12	Cerca de las esculturas de J. Torres Esteban
V 13	Apoyado en una estantería de la biblioteca
V 14	Dentro de una de las librerías de la biblioteca
V 15	En el exterior en la fachada de la biblioteca
V 16	Colgado en la parte trasera de un horno de fusión de la zona de producción
V 17	Cerca de la boca de salida del arca de recocido de la zona de producción
V 18	En la primera cúpula del museo
V 19	En la segunda cúpula del museo
V 20	Apoyado en la estantería de Vidrio Centroeuropeo del museo
V 21	Colgado en el patio exterior del pasillo de la biblioteca
V 22	En el Pantógrafo del museo
V 23	Cerca de las piezas de J. Torres Esteban, en la zona de vidrio contemporáneo del museo
V 24	En el exterior de la fachada del laboratorio
V 25	Cerca de la vidriera Sante Pizzol instalada en la zona de vidrio contemporáneo del museo
V 26	En el interior de un armario de la biblioteca que contiene libros antiguos
V 27	En el interior de un libro datado en 1757
V 28	En el interior de un libro datado en 1873
V 29	En el interior de un libro datado en 1907
V 30	En una ventana en el ambiente exterior de la Escuela Superior del Vidrio
V 31	En el exterior, colgado del balcón de la biblioteca que da a la fachada de la entrada principal
V 32	Interior de una librería de la biblioteca que contiene libros actuales
V 33	Colgado de un cuadro en la biblioteca

Por otro lado, la respuesta de los sensores se registró en la evaluación 1 con el espectrofotómetro portable Lovibond modelo SpectroDirect, y las gráficas de calibración de la correspondiente serie de sensores se elaboró con dicho instrumento. En el caso de la evaluación 2, la respuesta de los sensores se recogió con la unidad portátil de medida descrita en el apartado 3.5 6; y las respectivas gráficas de calibración se elaboraron con el mismo dispositivo.

3.5.9. Museo Naval (Madrid)

El Museo Naval es una entidad de titularidad estatal, con categoría nacional, dependiente del Ministerio de Defensa y regida por un Real Patronato. El museo es una institución viva y abierta al público que, además de la conservación, estudio, exposición e incremento de sus fondos, sirve de instrumento de comunicación y educación de la historia marítima de España, salvaguarda sus tradiciones y promueve la conciencia marítima nacional.

El origen del museo se remonta a 1792 cuando Antonio Valdés y Fernández Bazán, Secretario de Estado de Marina de Carlos IV, promueve la creación de un Museo de Marina en la Población de San Carlos (Cádiz). El museo se instaló posteriormente en Madrid en la Calle Mayor, y fue inaugurado por Isabel II en octubre de 1843. En 1845 se trasladó a la Casa del Platero en la Calle Bailén y en 1853 al Palacio de los Ministros, junto al actual Senado. En 1930 se creó el Real Patronato del Museo Naval, presidido por Alfonso XIII, y en 1932 el museo se trasladó al Ministerio de Marina, actual Cuartel General de la Armada (fig. 49).



Fig. 49. Museo Naval de Madrid en el Cuartel General de La Armada.

La colección del Museo Naval se caracteriza por su riqueza y heterogeneidad. Está formada por unas 10.500 piezas: instrumentos astronómicos, científicos y de navegación, modelos de buques (fig. 50) y maquetas de arsenales, cartografía (fig. 51), artes plásticas y decorativas, armas y banderas, uniformes y condecoraciones, pertrechos marinos, piezas etnográficas y objetos personales de marinos ilustres. La riqueza y heterogeneidad de la colección del Museo Naval permite presentar una exposición articulada en dos recorridos, con espacios cronológicos y monográficos yuxtapuestos, que muestran una visión integradora de la historia naval y la relación del hombre con el mar.



Fig. 50. Vitrina con un modelo de navío de 68 cañones en grada.



Fig. 51. Vitrina con la carta de Juan de la Cosa.

Al igual que el Museo de la AGM, el Museo Naval representa el museo tradicional romántico, si bien en este caso por la incorporación de sistemas de exposición (vitrinas de muy diferentes características y dimensiones) y de iluminación mediante dispositivos electrónicos, se podría catalogar desde el punto de vista de la conservación, como una situación intermedia entre el Museo del Ejército y el Museo de la AGM. Hay que destacar que muchos de los bienes culturales de este museo proceden de rescates marinos y, por lo tanto, están afectados de los problemas severos de corrosión o de degradación propios de un medio acuático salino. A diferencia del Museo de la AGM y a similitud del Museo del Ejército, el Museo Naval recibe gran número de visitantes, y su entorno urbano en el corazón de Madrid lo hace especialmente interesante para estudiar el impacto de la contaminación urbana en su ambiente interior. En la fig. 52 y en la tabla 16 se muestran las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores y su descripción, respectivamente.

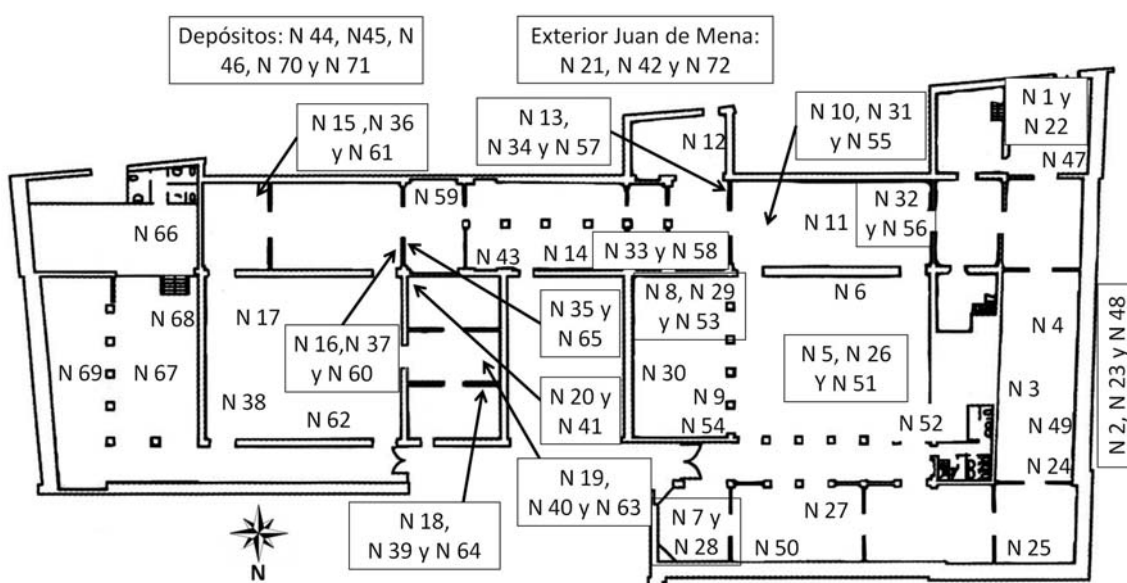


Fig. 52. Plano del Museo Naval con las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores.

Tabla 16. Descripción de las posiciones de los sensores en el Museo Naval.

Posición	Descripción
N 1	Sala 1. Vestíbulo principal. Ambiente de sala
N 2	Sala 3. Casa de Austria. Colgado de un balcón que da al Paseo del Prado en el exterior del edificio
N 3	Sala 3. Casa de Austria. Interior Vitrina con un galeón flamenco madera
N 4	Sala 3. Casa de Austria. Ambiente de sala
N 5	Sala 9. Arsenales y construcción naval, s. XVIII. En el interior de una vitrina con un navío de madera
N 6	Sala 9. Arsenales y construcción naval, s. XVIII. Ambiente de sala
N 7	Sala 7. Vestíbulo de Honor. Ambiente de sala
N 8	Sala 8. Nao San Diego. Interior de vitrina con objetos de plomo
N 9	Sala 8. Nao san Diego. Ambiente de sala
N 10	Sala 13. Descubrimientos geográficos. Cajón bajo la carta de Juan de la Cosa
N 11	Sala 13. Descubrimientos geográficos. Interior de vitrina con documentos
N 12	Sala 14. Trafalgar. Ambiente de sala
N 13	Sala 14. Trafalgar. Interior de vitrina con fusil que tiene costra calcárea
N 14	Sala 16. Armas y etnografía. Interior de vitrina con armas de Filipinas
N 15	Sala 20. Amadeo I, Primera República, Alfonso XII y regencia M ^a Cristina. Interior de vitrina con bandera de EE.UU.
N 16	Sala 19. Isabel II. Interior de vitrina con colección de armas de José Ramón García Martínez
N 17	Sala 21. Construcción naval. Ambiente de sala
N 18	Sala 24. Franco. Juan Carlos I. Ambiente de sala
N 19	Sala 22. Alfonso XIII. Interior de vitrina con charreteras y libro de firmas
N 20	Sala de la Segunda República y Guerra Civil. Colgado de la bandera de la Segunda República
N 21	En los despachos que dan al exterior del museo, Calle Juan de Mena
N 22	Sala 1. Vestíbulo principal. Ambiente de sala
N 23	Sala 3. Casa de Austria. Colgado de un balcón que da al Paseo del Prado en el exterior del edificio
N 24	Sala 3. Casa de Austria. Dentro de una vitrina con elementos metálicos
N 25	Sala 4. Guerra de Sucesión. Ambiente de sala
N 26	Sala 9. Arsenales y construcción naval. Dentro de una vitrina
N 27	Sala 9. Arsenales y construcción naval. Dentro de una vitrina
N 28	Sala 7. Vestíbulo de honor. Ambiente de sala
N 29	Sala 8. Nao San Diego. Dentro de una vitrina con materiales de plomo
N 30	Sala 8. Nao San Diego. Dentro de una vitrina con materiales cerámicos
N 31	Sala 13. Sala de los descubrimientos. Bajo la carta de Juan de la Cosa
N 32	Sala 13. Sala de los descubrimientos. Dentro de una vitrina
N 33	Sala 15. Científicos marinos. Dentro de una vitrina
N 34	Sala 14. Trafalgar. Dentro de una vitrina con armas
N 35	Sala 17. Campaña de Cuba. Ambiente de sala
N 36	Sala 20. Amadeo I, Primera República, Alfonso XII y regencia de M ^a Cristina. Interior de vitrina con bandera de EE.UU.
N 37	Sala 19. Isabel II. Interior de vitrina. Colección de armas de José Ramón García Martínez
N 38	Sala 21. Construcción naval. Ambiente de sala
N 39	Sala 24. Franco. Juan Carlos I. Ambiente de sala
N 40	Sala 22. Alfonso XIII. Interior de vitrina con charreteras y libro de firmas
N 41	Sala 23. Segunda República. Ambiente de sala
N 42	En la Calle Juan de Mena, en el exterior del edificio del museo
N 43	Sala 17. Campaña de Cuba. Dentro de vitrina con ropas
N 44	En los depósitos, dentro de un mapa enrollado
N 45	En los depósitos, ambiente de sala
N 46	En los depósitos, dentro de un compacto con banderas
N 47	Sala 1. Vestíbulo de entrada, ambiente de sala
N 48	Sala 3. En exterior colgado al lado de una bandera, en el Paseo del Prado
N 49	Sala 3. Dentro de vitrina con cascos, espadas, morriones y escudos
N 50	Sala 4. Interior de vitrina con lancha cañonera s. XVIII
N 51	Sala 9. Dentro de vitrina con navío de 68 cañones en grada, 1782
N 52	Sala 9. Ambiente de sala junto a las maromas
N 53	Sala 8. Dentro de vitrina con balas de plomo
N 54	Sala 8. Ambiente de sala Nao San Diego, tras vitrina con huesos calcinados
N 55	Sala 13. Bajo vitrina con Carta Juan de la Cosa
N 56	Sala 13. Dentro de vitrina con telescopios

Tabla 16 (continuación). Descripción de las posiciones de los sensores en el Museo Naval.

Posición	Descripción
N 57	Sala 14. Dentro de vitrina de fusil de Trafalgar
N 58	Sala 15. Ambiente de sala, encima de vitrina con instrumentos de navegación
N 59	Sala 15. Ambiente de sala, tras cuadro de retrato de Joaquín Gutiérrez de Rubalcava
N 60	Sala 19. Dentro de vitrina con colección particular de armas
N 61	Sala 20. Dentro de vitrina con bandera de EE.UU.
N 62	Sala 21. Ambiente de sala, cerca de canoa de madera
N 63	Sala 22. Dentro de vitrina con libro de firmas
N 64	Sala 24. Ambiente de sala, tras cuadro "Submarino en Cartagena"
N 65	Sala 17. Dentro de vitrina con fajín del General Bustillo
N 66	En la Exposición temporal. Ambiente de sala, en la recreación de la cubierta de la Fragata Ntra. Sra. de las Mercedes
N 67	En la Exposición temporal de la maqueta de madera de la fragata Ntra. Sra. de las Mercedes
N 68	En la Exposición temporal. Ambiente de sala, colgado de una bandera
N 69	En la Exposición temporal. Ambiente de sala en la zona del audiovisual
N 70	En los depósitos. Ambiente de sala, en estanterías de libros del s. XIX
N 71	En los depósitos. Ambiente de sala, en peines que almacenan cuadros
N 72	En el exterior del edificio del museo, Calle Juan de Mena

Para la evaluación del ambiente en el interior del museo (ambiente libre de salas) se instalaron 9 sensores en junio de 2013, 9 en diciembre de 2013 y 13 en julio de 2014 (tabla 16).

La metodología experimental fue esencialmente la misma en cada evaluación. Los sensores se instalaron en sus posiciones, sus respuestas ópticas se recogieron al cabo de 24 horas y, posteriormente, cada 24 horas en días sucesivos, salvo en algunas ocasiones en que se registró cada 48 o 72 horas. Durante cada evaluación completa que se llevó a cabo a lo largo de unos 8 días, no se realizaron regeneraciones ni sustituciones de los sensores. En todos los casos los resultados se tomaron con la unidad portátil de medida fabricada según la patente mencionada anteriormente [98], y que incluía las mejoras introducidas para las evaluaciones anteriores realizadas en el Museo Comarcal de Molina de Aragón y en el Museo y Biblioteca de la AGM (fig. 40). Las gráficas de calibración de las series de sensores que se utilizaron en el Museo Naval se elaboraron con la unidad de medida citada.

3.5.10. Domicilios particulares en las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha

Con el fin de completar los trabajos de campo en los lugares de interés del Patrimonio Cultural que se han especificado en los apartados anteriores, se llevó a cabo una evaluación ambiental en algunos domicilios particulares, la mayoría situados en la Comunidad de Madrid y otro en la Comunidad de Castilla La Mancha.

Este pequeño estudio se llevó a cabo con la intención de explorar la influencia de la contaminación urbana y suburbana que puede ser detectada por los sensores y que, de algún modo, subyace en las evaluaciones ambientales que se han realizado en ciudades o zonas más pobladas y contaminadas respecto a la de localidades más pequeñas y alejadas de los focos

habituales de contaminación. La fig. 53 y la tabla 17 muestran las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores en un mapa y la descripción de las mismas, respectivamente.

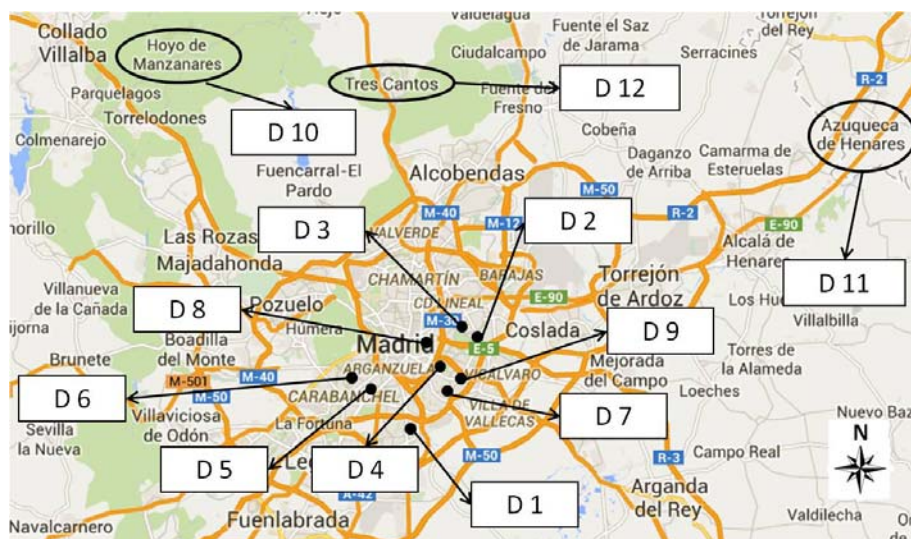


Fig. 53. Plano con las posiciones seleccionadas para la instalación de los sensores en la Comunidad de Madrid y de Castilla La Mancha.

Tabla 17. Direcciones de las posiciones seleccionadas en la Comunidad de Madrid y de Castilla La Mancha.

Posición	Descripción
D 1	Calle Sahara Nº 34 (Madrid)
D 2	Calle Nicolás Salmerón Nº 46 (Madrid)
D 3	Calle Ezequiel Solana Nº 90 (Madrid)
D 4	Camino de Valderribas Nº 37 (Madrid)
D 5	Calle Santa Flora Nº 9 (Madrid)
D 6	Calle Algaba Nº 21 (Madrid)
D 7	Avenida Pablo Neruda Nº 81 (Madrid)
D 8	Calle Samaria Nº 14 (Madrid)
D 9	Calle León Felipe Nº 6 (Madrid)
D 10	Calle Isaac Albéniz Nº 18 (Hoyo de Manzanares)
D 11	Calle Sigüenza Nº 3 (Azuqueca de Henares)
D 12	Calle Músicos Nº 19 (Tres Cantos)

Los sensores se instalaron en posiciones de exterior de diversos domicilios particulares. En zonas urbanas se instalaron 9 sensores, y en zonas suburbanas 3 sensores. La evaluación se realizó desde diciembre de 2010 hasta marzo de 2011.

El procedimiento de registro de los resultados consistió en instalar los sensores, dejarlos expuestos durante aproximadamente 15 días, medir su respuesta óptica con un espectrofotómetro (Ocean Optics modelo HR-4000), regenerarlos sumergiéndolos en una disolución tampón de pH 7,0 durante 15-30 minutos, e instalarlos de nuevo en sus respectivas posiciones, para proceder a un nuevo registro de su respuesta óptica aproximadamente 15 días más tarde.

3.6. Tratamiento de resultados

Mediante el software de gestión de resultados asociado a la unidad portátil de medida, los datos de la respuesta óptica de los sensores se registran automáticamente en una hoja de cálculo (tabla 18). En el caso de los datos recogidos manualmente a partir de los espectros registrados con los espectrofotómetros indicados anteriormente, se elaboraron, asimismo, hojas de cálculo de las mismas características.

Tabla 18. Ejemplo de una hoja de cálculo con datos recopilados en la unidad portátil de medida correspondientes a la posición A1 de la Sala de Banderas de la AGM (mayo 2013).

Medida	Sensor	Lugar	Temperatura	Humedad Relativa	Absorbancia	Valor de pH
1	1.1	Museo	19,1	39	0,0879	6,55
2	1.2	Museo	19,2	40	0,1116	7,27
3	1.3	Museo	19,2	41	0,0994	6,87
4	1.4	Museo	19,3	41	0,1091	7,18
5	1.5	Museo	19,3	41	0,1065	7,09

Una vez registradas las respuestas de los sensores, al cerrar la aplicación de la unidad portátil de medida, se genera una hoja de cálculo. Cada día que se registran las respuestas de los sensores se genera su correspondiente hoja de cálculo y una vez finalizada la evaluación completa se comienza el tratamiento de los resultados. Para ello se crea un Libro Excel, donde cada una de sus hojas de cálculo reúne los datos recopilados para cada uno de los sensores, es decir, para cada posición en donde se instalaron. En estas hojas se puede incluir información y observaciones acerca de la posición en la que se instaló el sensor, por ejemplo una fotografía de la posición, así como información sobre las distintas medidas realizadas en esa posición (fecha, absorbancia, valor de pH, valor humedad relativa, observaciones, etc.). También se puede hacer el tratamiento de los datos para calcular promedios, máximos, mínimos, etc. y elaborar gráficos que faciliten una rápida comprensión del comportamiento y las características de esa posición (tablas 19 y 20, figs. 54,55).

Tabla 19. Valores registrados en la posición A1 de la Sala de Banderas de la AGM.

Fecha	Sensor	Temperatura	Humedad Relativa	Absorbancia	Valor de pH
21/12/2011	1	16,2	54	0,0831	6,6
31/01/2012	1	16,8	45	0,0889	6,8
23/03/2012	1	24,1	35	0,0932	6,9
11/05/2012	1	26,8	33	0,0976	7,0
28/06/2012	1	29,8	41	0,1050	7,3
20/07/2012	1	28,2	35	0,1020	7,2
22/10/2012	1	22,7	64	0,1247	8,0
14/12/2012	1	17,7	50	0,0889	6,9
08/02/2012	1	17,8	43	0,0976	7,0

Tabla 20. Tabla resumen de promedios de pH y temperatura de la posición A1 de la Sala de Banderas de la AGM.

Posición 1			
Valores de pH		Valores de Temperatura	
Promedio	7,1	Promedio	22,2
Mínimo	6,6	Mínimo	16,2
Máximo	8,0	Máximo	29,8
Δ pH	1,4	Δ pH	13,6

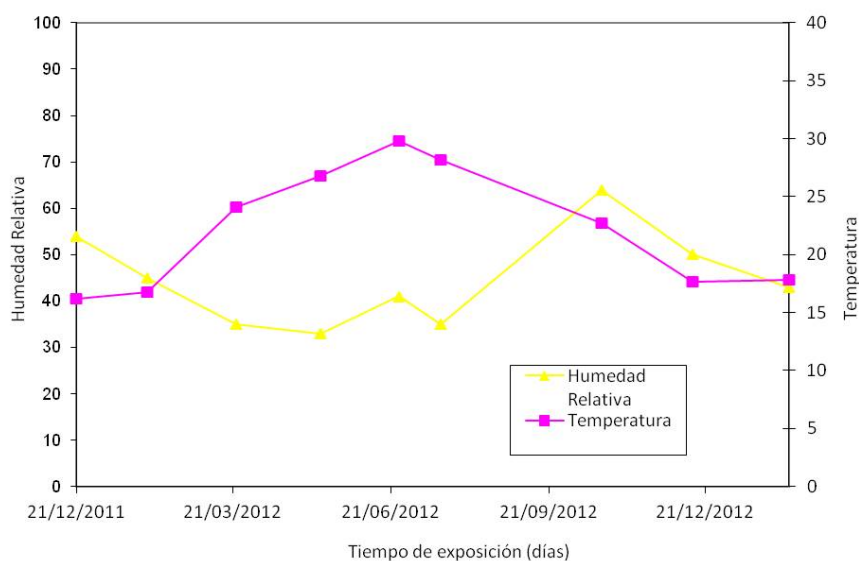


Fig. 54. Evolución de la temperatura y de la humedad relativa de la posición A1 de la Sala de Banderas de la AGM.

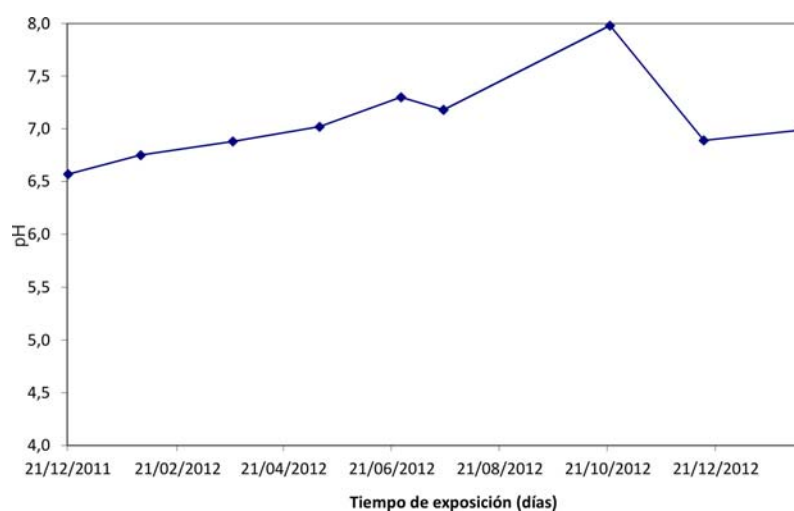


Fig. 55. Evolución del pH de la posición A1 de la Sala de Banderas de la AGM.

Una vez finalizada la evaluación se pasa a realizar un estudio de los datos recopilados. En ocasiones se observan resultados anómalos que pueden tener su origen en una errónea

manipulación del sensor o una situación especial. Dichos resultados se consideran anómalos y no se tienen en cuenta para el cálculo de promedios.

Si observamos el ejemplo anterior (fig. 55), el dato registrado el 21/10/2012 se corresponde con un valor de pH de 8,0, muy superior a los datos registrados tanto en fechas anteriores como posteriores. Por ello, sería conveniente confirmar con otra medida si ese valor es real o se debe a un error experimental. Si se confirmara, habría que intentar buscar una justificación para ese valor de pH; incluso valorando un posible deterioro del sensor. En el caso de confirmar que se trata de un dato anómalo, se procede a eliminar dicho dato para el posterior cálculo del promedio de pH de esa posición.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para sistematizar la discusión de los resultados obtenidos en el registro de las respuestas de los sensores en los diferentes sitios evaluados de interés patrimonial (Anexo I), se han considerado los siguientes parámetros:

- pH promedio: es el valor de la media aritmética de los valores registrados de pH.
- pH máximo: es el valor de pH máximo registrado durante el tiempo total de evaluación.
- pH mínimo: es el valor de pH mínimo registrado durante el tiempo total de evaluación.
- Δ pH: es la diferencia entre los pH máximo y mínimo registrados durante el tiempo total de evaluación.

El estudio del parámetro denominado Δ pH es útil a la hora de evaluar los cambios que experimenta la acidez ambiental en un entorno concreto y que afectarán directamente a las condiciones particulares de conservación de los bienes culturales de las inmediaciones. El significado de Δ pH hace referencia a la estabilidad ambiental y al riesgo de choque ácido, que es el origen de la degradación química de la mayoría de los materiales de los bienes culturales. Aunque no existen estándares del pH ambiental ni recomendaciones avaladas sobre los valores máximos admisibles de Δ pH, parece razonable considerar que los valores de Δ pH superiores a 1,0 no son adecuados para una conservación efectiva de los bienes culturales, mientras que valores de Δ pH alrededor de 0,5 podrían asumirse como admisibles para un entorno no peligroso o que amortigua el riesgo de choque ácido. Por tanto, aproximadamente el valor de Δ pH de 0,8 puede considerarse un umbral crítico razonable, de modo que por encima del mismo el riesgo de choque ácido aumenta considerablemente. Sin embargo, los valores de Δ pH deben interpretarse conjuntamente con los valores promedio de pH. Esto significa que, por ejemplo, un Δ pH \geq 0,8 indicará riesgo de choque ácido si el correspondiente pH promedio es menor de 6,5 (0,5 unidades de pH por debajo de la neutralidad teórica pH = 7,0).

Siguiendo este razonamiento es posible clasificar las posiciones en donde se han instalado los sensores en función de su nivel de riesgo de choque ácido. Para evaluar dicho riesgo se considera como parámetro prioritario el valor promedio del pH y como parámetro secundario el valor de Δ pH correspondiente. Pueden tener lugar cuatro combinaciones distintas de valores promedio de pH y de Δ pH que se priorizan en cuanto a nivel de riesgo de choque ácido, como indica la tabla 21.

Tabla 21. Combinaciones posibles de valores promedio de pH y de Δ pH y su relación con el riesgo de choque ácido.

Color asignado	Nivel de riesgo de choque ácido	pH promedio	Δ pH
Verde	1 (bajo)	pH promedio $>$ 6,5	Δ pH $<$ 0,8
Amarillo	2 (leve)	pH promedio $>$ 6,5	Δ pH $>$ 0,8
Naranja	3 (medio)	pH promedio $<$ 6,5	Δ pH $<$ 0,8
Rojo	4 (alto)	pH promedio $<$ 6,5	Δ pH $>$ 0,8

4.1. Palacio Real Museo de Wilanów (Varsovia, Polonia)

En el Palacio Real Museo de Wilanów se instalaron un total de 11 sensores en diversas posiciones de interior y 3 en el exterior en distintas orientaciones. La tabla 8 (véase 3.5.1) resume las características de todas las posiciones seleccionadas en función de su representatividad de diferentes posibles ambientes y orientaciones. En la fig. 15 (véase 3.5.1) se muestran esquemáticamente las posiciones de los sensores en el Palacio Museo de Wilanów.

Las posiciones en cada sala se eligieron de modo que los sensores cubrieran el ambiente de toda la superficie con el fin de registrar las condiciones de los puntos más distantes de la misma sala. En cada posición se instalaron una pareja de sensores, uno de acidez y otro de temperatura. Los resultados de los sensores de temperatura no se incluyen en el presente trabajo, pero se pueden consultar en el artículo de la referencia [102]. Los resultados de acidez ambiental se registraron entre el 14 de junio de 2010 al 7 de julio de 2011.

La figura 56 muestra los valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores en sus respectivas posiciones de interior.

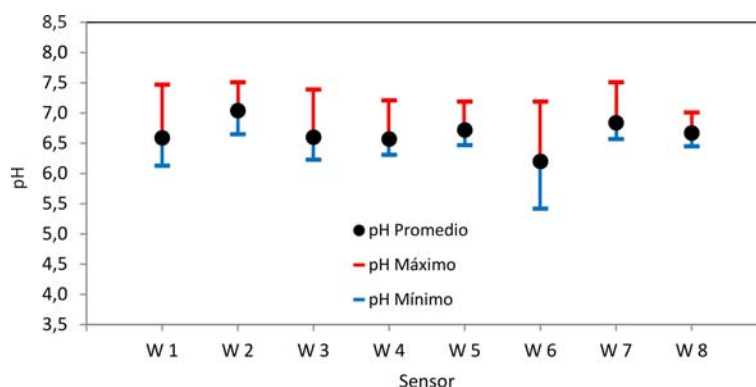


Fig. 56. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior del Palacio Museo de Wilanów.

Los círculos de la figura 56, así como en las siguientes figuras semejantes, representan el resultado promedio de las medidas realizadas, en este caso desde junio de 2010 a julio de 2011. Los resultados indican que el pH ambiental en el interior del palacio varía en el intervalo 6,2-7,0, correspondiendo a la posición W6 (Sala Karmazynowi, posición próxima a la rejilla de climatización) el pH más ácido (6,2). Este resultado se puede explicar por las variaciones de temperatura y humedad relativa que se pueden producir en las inmediaciones del sistema de climatización que, además, está situado bajo un ventanal. En la fig. 56 se puede observar que a esta posición también le corresponde la mayor diferencia entre los datos máximo y mínimo. Como es sabido, la presencia de elevada humedad relativa favorece la formación de especies ácidas a partir de los gases contaminantes presentes, mientras que una humedad relativa baja evita la formación de dichas especies ácidas. En cuanto a la influencia de la temperatura, es obvio que las altas temperaturas hacen disminuir la humedad relativa, mientras que las bajas temperaturas la favorecen, con el consiguiente efecto sobre la acidez ambiental. El resto de las posiciones presentan valores de pH dentro del intervalo 6,6-7,0, que se considera esencialmente neutro a efectos de conservación de bienes culturales. Por lo tanto, los sistemas

y procedimientos de control ambiental y ventilación usados en el interior del palacio son correctos.

Respecto a los valores de pH registrados en las posiciones de exterior, (fig. 57), están comprendidos en el intervalo ácido 5,2-5,5.

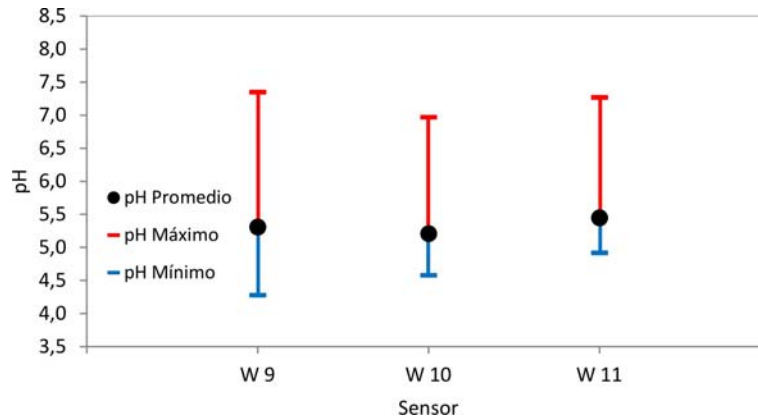


Fig. 57. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el exterior del Palacio Museo de Wilanów.

Como puede apreciarse en la fig. 57 los resultados máximos y mínimos presentan grandes diferencias, y los valores promedio son de 1,0 a 1,5 unidades de pH menores que los valores promedios registrados en el interior del palacio. Puesto que los resultados de pH del interior son próximos a las condiciones de neutralidad, la ventilación con aire del exterior debe controlarse, o evitarse si no se acondiciona adecuadamente. Es importante señalar que durante el registro de las respuestas de los sensores instalados en el exterior se estaban realizando trabajos de remodelación de los jardines del palacio, y que para ello se utilizaban maquinarias pesadas de obras públicas cuyas emisiones pudieron afectar la calidad del aire. También hay que tener en cuenta que en las proximidades del palacio hay un brazo del río Vístula, bastante caudaloso, que incrementa la humedad relativa de la zona.

En la fig. 58 se presenta la evolución del pH durante el período de medida en las posiciones representativas W6 y W8. La evolución del pH ambiental en la posición W6 es la característica de una zona poco estable con un pH promedio de 6,2 (ácido) y un valor de $\Delta\text{pH} = 1,8$. Estos resultados son coherentes con el hecho de que el sensor se instaló cerca de la rejilla de climatización situada al pie del ventanal en cuya cortina se colgó el sensor. Los cambios bruscos que se observan en la evolución del sensor de la posición W6 en la fig. 58 corresponden a los días en que el sensor se regeneró o sustituyó por uno nuevo. Esta regeneración se llevó a cabo sumergiendo el sensor en una disolución tampón de pH = 7,0 durante 15 minutos, y secándolo después cuidadosamente con un papel suave absorbente antes de ubicarlo de nuevo en su posición. Puede apreciarse que cada vez que se instala el sensor regenerado el pH que se registra es aproximadamente neutro (6,5-7,0), y que en los días sucesivos se producen respuestas que indican un pH progresivamente más ácido hasta que se estabiliza alrededor de 5,5.

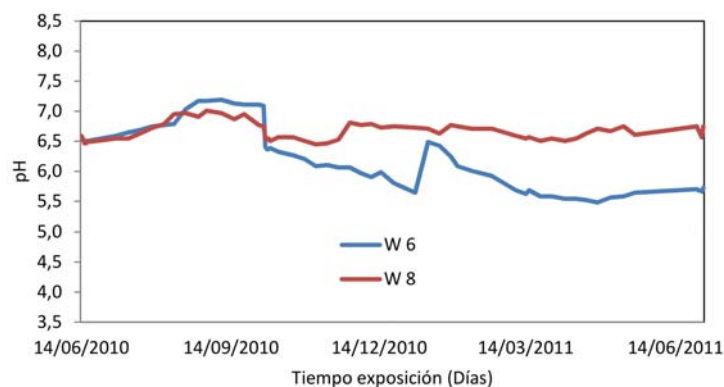


Fig. 58. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida en las posiciones representativas W6 y W8 del interior del Palacio Museo de Wilanów.

Por otro lado, la evolución del sensor de la posición W8 indica un entrono de pH estable, con un promedio de 6,7 y un valor de $\Delta\text{pH} = 0,6$. El resto de los sensores de interior en el palacio (W1, W2, W3, W4, W5 y W7) presentan valores promedio de pH superiores a 6,5 y, por lo tanto, indican niveles de acidez admisibles para la conservación de los bienes culturales. Sus respectivos valores de ΔpH superan 0,8 (excepto la posición W5 cuyo valor es de 0,7) y, aunque podría esperarse cierto riesgo de choque ácido, dicha variación en el pH no reviste demasiada importancia, ya que se produce en un intervalo neto de pH por encima de 6,5.

Para tener una apreciación rápida e intuitiva del nivel de riesgo de choque ácido de las distintas posiciones donde se han instalado los sensores, se ha elaborado una gráfica (fig. 59) en la que se indican con distintos colores las posibles combinaciones de intensidad de dicho riesgo, aplicada para las posiciones estudiadas en el Palacio Museo de Wilanów.

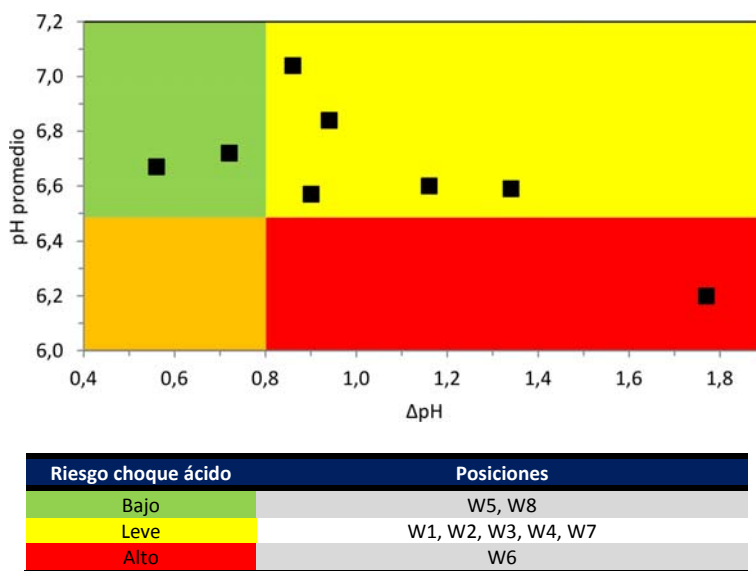


Fig. 59. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en el interior del Palacio Museo de Wilanów. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

La fig. 59 indica claramente que la posición W6 tiene un riesgo alto de choque ácido, mientras que el resto de las posiciones suponen un riesgo bajo o leve para la correcta conservación de los bienes culturales de sus inmediaciones.

La misma representación gráfica aplicada a los sensores de exterior del Palacio Museo de Wilanów (fig. 60) demuestra que todas las orientaciones del Palacio tienen riesgo de choque ácido alto, lo que confirma las hipótesis apuntadas más arriba.

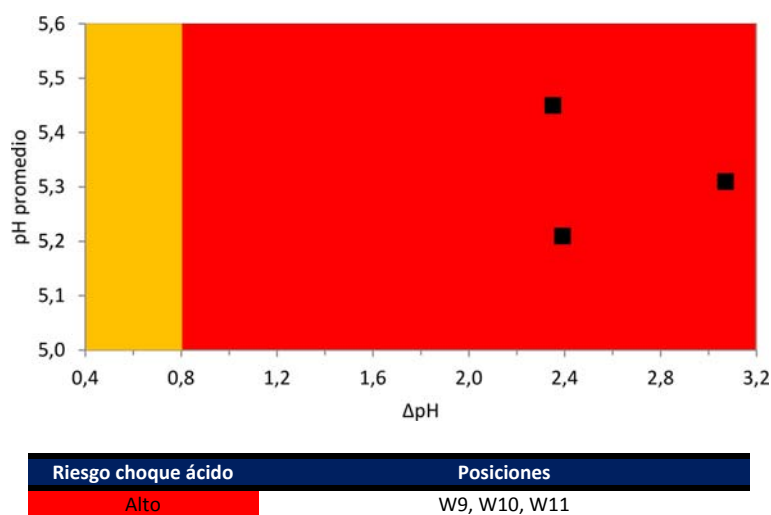


Fig. 60. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en el exterior del Palacio Museo de Wilanów. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

4.2. Iglesia del Espíritu Santo (Madrid)

En la Iglesia del Espíritu Santo de Madrid se instalaron 9 sensores en diferentes posiciones de interior y 1 sensor en el exterior. Las características de las posiciones se resumen en la tabla 9 (véase 3.5.2). Las singularidades arquitectónicas del edificio dificultaron el acceso a las distintas fachadas en zonas apropiadas para ubicar los sensores, y sólo fue posible colocar uno en el acceso al campanario. La selección de las distintas posiciones se llevó a cabo teniendo en cuenta su representatividad, de modo que se cubriera toda la superficie de la iglesia por zonas en las que los sensores se instalaron en posiciones simétricas, tanto como fue posible. (fig. 19) (véase 3.5.2). La respuesta óptica de los sensores se registró durante 13 meses consecutivos, entre noviembre de 2010 y diciembre de 2011.

Al igual que en el Palacio Museo de Wilanów, en cada posición se instalaron un sensor de acidez ambiental y un sensor de temperatura. Los resultados de los sensores de temperatura no se incluyen en este trabajo, si bien se pueden consultar en el artículo de la referencia [103].

En la fig. 61 se representan los valores promedio de pH obtenidos a partir de las respuestas de los sensores instalados en las posiciones de interior de la iglesia.

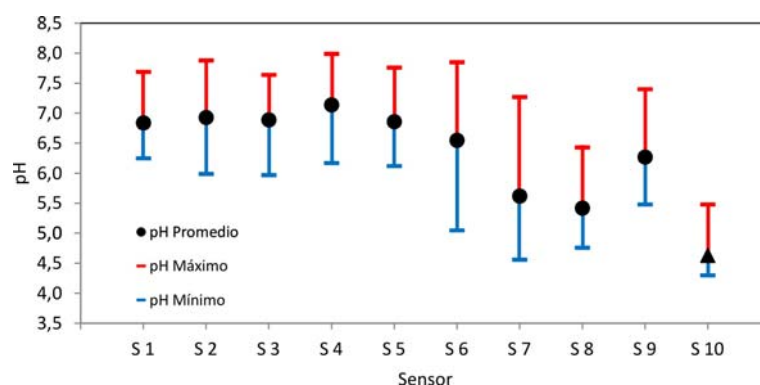


Fig. 61. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior (círculos) y exterior (triángulo) de la Iglesia del Espíritu Santo.

Las posiciones S7, S8 y S9 en la cara interior de grandes vidrieras emplomadas, presentan valores muy ácidos (5,6; 5,4 y 6,3, respectivamente). La posición S8 de la vidriera del óculo en la fachada de la iglesia hacia la calle Serrano de Madrid, presenta el promedio de pH más bajo (5,4), lo cual se puede correlacionar con el intenso tráfico rodado de la zona. Asimismo, el resultado de la posición S7, con un promedio de pH de 5,6 corresponde a una zona exterior más resguardada de las emisiones del tráfico, ya que se sitúa en la fachada norte de la iglesia que linda con una pequeña travesía que la separa del IES Ramiro de Maeztu. Resulta evidente que estas dos posiciones, aún siendo del interior de la iglesia, están seriamente afectadas por el ambiente exterior. Ello se explica porque las vidrieras fueron restauradas en el año 2009, siguiendo las pautas de conservación aceptadas actualmente y que consisten en retranquear la vidriera completa en el vano del edificio y colocar un acristalamiento convencional en el lugar original de la vidriera. Es condición indispensable, para la correcta conservación preventiva de la vidriera, que ésta esté ventilada por ambas caras y, por lo tanto, que en el área del interior del templo el aire pueda circular de modo natural de abajo hacia arriba por el espacio entre la vidriera y el acristalamiento exterior (de unos 15-20 cm). En este tipo de instalaciones es muy frecuente que el sellamiento del acristalamiento exterior no sea hermético y, por supuesto, que no se utilicen materiales modernos para ello, del tipo de siliconas, cementos Portland, etc., con el fin de evitar intervenciones en los materiales de interés patrimonial y contactos indeseados entre materiales históricos y otros materiales modernos. El resultado a efectos de aislamiento es limitado y, evidentemente, el aire exterior penetra por las pequeñas grietas o fisuras que quedan entre la fábrica de ladrillos de la fachada y los bastidores metálicos del acristalamiento externo protector.

El valor promedio de pH de la posición S9 también presenta una acidez considerable (6,3) (fig. 61). Este resultado puede explicarse por tratarse de un espacio bastante pequeño (capilla de La Inmaculada), donde se realizan servicios de culto periódicamente y en el que se acumulan los fieles.

El resto de las posiciones de interior de la iglesia (S1, S2, S3, S4, S5 y S6) presentan valores promedio de pH en el intervalo de 6,6-7,1 (fig. 61). Puede considerarse que ninguna de ellas reviste una situación peligrosa para la conservación de los bienes culturales de sus inmediaciones. Estos resultados son coherentes con el régimen de uso de la iglesia del Espíritu Santo, ya que no se trata de una iglesia parroquial, y permanece cerrada cuando terminan los

servicios religiosos. El tránsito de personas determina una ventilación limitada con el aire del exterior y la neutralidad del ambiente se preserva, al menos, parcialmente.

El resultado más ácido corresponde, lógicamente, a la posición S6 del coro, que está situada inmediatamente delante de la vidriera del óculo y, por lo tanto, recibe la más directa y mayor influencia de las filtraciones del aire exterior por dicha vidriera.

En cuanto al resultado de la posición de exterior S10, el valor promedio del pH es de 4,6 y el $\Delta\text{pH} = 1,2$, que puede explicarse por el nivel elevado de contaminación de la calle Serrano de Madrid, que afecta directamente a la pequeña travesía lateral entre la iglesia y el IES Ramiro de Maeztu, donde linda la fachada del campanario en la que se instaló el sensor.

Hay que señalar que todos los valores de pH menores de 5,0 se calcularon por extrapolación de la gráfica de calibración y contienen el correspondiente error. Sin embargo, independientemente de que la exactitud y precisión del valor promedio de pH en la posición S10 sea o no sea 4,6, lo que resulta importante desde el punto de vista de la conservación preventiva de los bienes culturales es que la acidez ambiental en esta zona está por debajo de 5,0, y que esa situación reviste importancia por el riesgo de choque ácido que los materiales de dichos bienes culturales pueden sufrir.

La fig. 62 muestra la evolución de la acidez en dos posiciones representativas del interior (S5 y la S7) y en una de exterior (S10) de la iglesia.

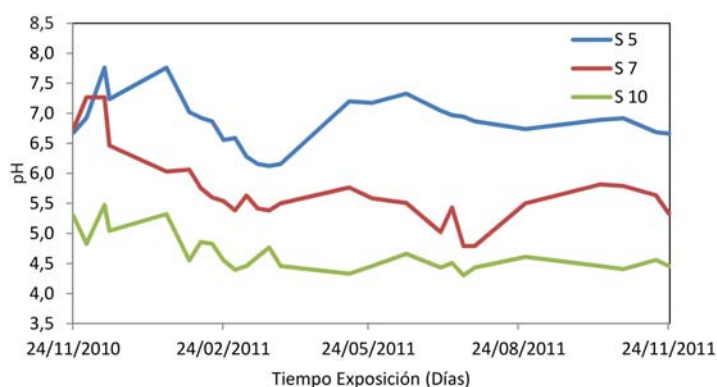


Fig. 62. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida en las posiciones representativas S5 y S7 del interior y S10 del exterior de la Iglesia del Espíritu Santo.

En la posición S5 se aprecia la evolución característica de una zona relativamente estable respecto a la acidez. Si bien la diferencia entre los valores máximos y mínimos de pH es bastante grande ($\Delta\text{pH} = 1,6$), el intervalo de variación es prácticamente neutro. Por lo tanto, no reviste una situación de peligro para la conservación de los bienes culturales de sus inmediaciones. La evolución de la acidez de la posición S7 en la fig. 62, presenta un hábito propio de una zona sujeta a grandes variaciones de pH según la meteorología y los cambios climáticos estacionales, con un valor de $\Delta\text{pH} = 2,7$ y, además, con un valor promedio de pH de 5,6 que, sin duda, se debe a la filtración de la contaminación exterior.

Tanto en la evolución del pH de la posición S5 como en el de la posición S7, se observa una tendencia decreciente cada vez que se instaló un sensor nuevo al inicio de la evaluación

(aproximadamente en abril de 2011 y septiembre de 2011). Esta tendencia se produce a lo largo de varios días hasta que se alcanza un pH estable o de equilibrio, que corresponde a la acidez ambiental de esa posición. Este fenómeno se puede explicar por la baja humedad relativa presente en el interior de la iglesia (promedio de humedad relativa registrada con un higrómetro convencional de 30-35 %, dependiendo de la estación meteorológica). Para obtener una respuesta más rápida de los sensores (menor tiempo de respuesta) sería necesaria una humedad relativa mayor y constante, en la medida de lo posible. Esto ocurre parcialmente en la posición de exterior, en la que el promedio anual de humedad relativa es 59 %, según los datos que proporciona la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) para la estación meteorológica más próxima en la iglesia del Espíritu Santo. Por lo tanto, en general, la evolución de los sensores hasta alcanzar valores estables de acidez ambiental es más rápida en las posiciones de exterior.

En la evolución de la posición S10, puede observarse que todos los valores de pH registrados se encuentran en un intervalo bastante ácido debido, con toda probabilidad, a las emisiones de contaminantes del tráfico rodado, por lo que desde el punto de vista de la conservación preventiva de los bienes culturales de la iglesia dicha posición puede considerarse muy desfavorable.

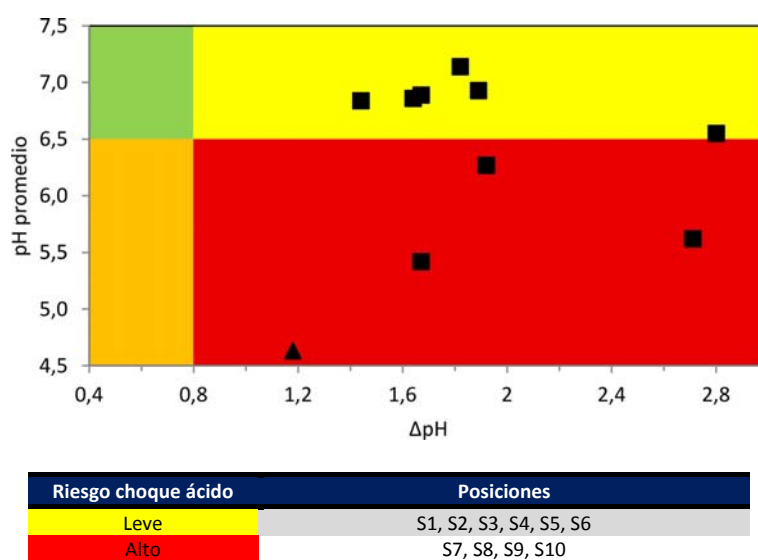


Fig. 63. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en el interior (cuadrados) y exterior (triángulo) de la Iglesia del Espíritu Santo. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

En la fig. 63 se resume el nivel de riesgo de choque ácido de todas las posiciones estudiadas en la Iglesia del Espíritu Santo. Puede apreciarse que la mayoría de las posiciones tienen un nivel de riesgo de choque ácido leve. El resto de las posiciones presenta un riesgo alto, al tratarse de la posición de exterior y de las posiciones de interior muy próximas a la cara interior de grandes vidrieras (con cerramientos no herméticos y ventilación parcial con el exterior), y a la pequeña capilla de La Inmaculada con un trasiego periódico de personas.

4.3. Sede Central del CSIC (Madrid)

La evaluación ambiental con los sensores de acidez en la Sede Central del CSIC en Madrid se llevó a cabo simultáneamente a la evaluación de la Iglesia del Espíritu Santo. Como ya se ha indicado anteriormente, un objetivo de ambas evaluaciones era comparar las condiciones de conservación preventiva de las vidrieras artísticas de ambos edificios, que fueron instalados el mismo año por la prestigiosa empresa de vidrieras artísticas Maumejean Hermanos. Un punto de interés de dicha comparación residía en que las vidrieras de la Iglesia del Espíritu Santo se restauraron en 2009, mientras que las de la Sede Central del CSIC no se han restaurado desde su realización e instalación originales, salvo arreglos de urgencia únicamente destinados a mantener su función como cerramiento del edificio de la Sede Central.

En la Sede Central del CSIC se instalaron 10 sensores en posiciones de interior y 5 sensores en posiciones de exterior. En la tabla 10 (véase 3.5.3), se indican las características de las posiciones seleccionadas para los sensores. Los sensores se colocaron en diversas posiciones estratégicas de la planta baja, así como en otras posiciones de la planta primera y de la escalinata de acceso, ya que en dichos lugares hay vidrieras de distinto tamaño cuyas condiciones ambientales de conservación interesaba evaluar. Al mismo tiempo la disposición de los sensores cubría la superficie de las plantas baja y primera, de modo que los resultados que se registraron pueden dar idea de la calidad del aire o de su gradiente de contaminantes desde el exterior hasta el fondo de la planta baja, la subida por la escalinata y hasta el fondo de la primera planta. La evaluación se completó con la instalación de sensores en la parte externa del lucernario, en cuya techumbre exterior se colocaron dos sensores, uno más próximo al acceso por el tejado y otro en la posición más alejada posible. Ambas posiciones del lucernario se han considerado posiciones de exterior, ya que están abiertas y en contacto directo con el aire de la calle (fig. 25) (véase 3.5.3).

Como en los casos anteriores del Palacio Museo de Wilanów y de la Iglesia del Espíritu Santo, en cada posición se instaló un sensor de acidez y otro de temperatura, cuyos resultados se pueden consultar en el artículo de la referencia [103].

Las respuestas ópticas de los sensores se registraron desde noviembre de 2010 hasta diciembre de 2011.

En la fig. 64 se muestran los resultados promedio de pH obtenidos para los sensores instalados en las posiciones de interior de la Sede Central. Todos los valores promedio de pH se sitúan en el intervalo 5,0-6,2 y, por lo tanto, en un nivel ácido considerable. Además, las diferencias entre los valores máximos y mínimos son bastante elevadas, lo que indica fluctuaciones importantes en la concentración de gases contaminantes y en la humedad relativa. Los valores promedio de pH más bajos corresponden a las vidrieras situadas en la escalinata (5,0 y 5,0), que se pueden explicar, lo mismo que en el caso de los valores ácidos detectados en las vidrieras de la Iglesia del Espíritu Santo, por las filtraciones del aire exterior a través de las fisuras de los elementos de las vidrieras. En este caso dichas filtraciones son aún más acusadas, ya que las vidrieras de la Sede Central, al no haberse restaurado, carecen de acristalamiento protector exterior, como el que se instaló en 2009 en la Iglesia del Espíritu

Santo. Los valores promedio de pH más altos (6,3; 6,2 y 6,0) corresponden a las posiciones C7, C10 y C5, respectivamente. Las posiciones C7 y C10 se encuentran al fondo del vestíbulo de la planta baja, y la posición C5 en la cara de una vidriera de la planta primera que se orienta a una escalera interior. Es decir, se trata de posiciones relativamente resguardadas o alejadas del aire exterior que constantemente entra en el edificio, ya que sus puertas de grandes dimensiones se encuentran siempre abiertas en horario laboral al tratarse de un edificio público.

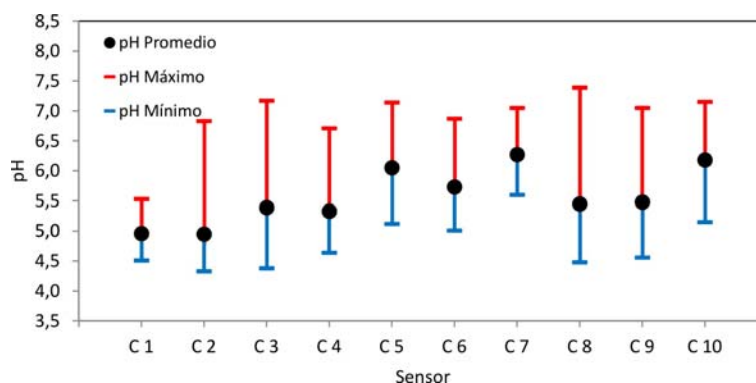


Fig. 64. Valores promedio de pH ambiental detectados por los sensores instalados en el interior de la Sede Central del CSIC.

El resto de las posiciones de interior de la Sede Central presentan valores promedio de pH ácidos e intermedios de las situaciones explicadas anteriormente. En general se puede decir que el aire en el interior de este edificio es el aire exterior, puesto que está casi permanentemente abierto y ventilado sin ningún dispositivo de control o filtración.

Respecto a las posiciones de exterior (fig. 65), los valores promedio de pH registrados oscilan en el intervalo 4,5-4,8, valores bastante ácidos que se explican por la contaminación debida a las emisiones del tráfico rodado de la calle Serrano de Madrid. En estas posiciones los valores más elevados (menos ácidos) se registraron en el fondo de la techumbre del lucernario (pH = 4,8) y en la cara exterior de la vidriera tríptico, situada al fondo del vestíbulo de la planta baja (pH = 4,8) que está orientada a un patio interior. Los valores más bajos (más ácidos) corresponden a las caras exteriores de las vidrieras de la escalinata, que están orientadas a un gran patio interior. Estos resultados confirman y explican, a su vez, los resultados obtenidos en las caras interiores de dichas vidrieras de la escalinata. Si el pH en la cara exterior es tan ácido (pH \approx 4,5) resulta lógico que el pH en la cara interior sea también bastante ácido (pH \approx 4,9), ya que los elementos de las vidrieras no son en absoluto herméticos, especialmente si se trata como en este caso de vidrieras que no se han restaurado desde su instalación en 1943-1945.

En cuanto a la precisión de los valores detectados de pH inferiores a 5,0 surge la misma cuestión que se indicó en el caso de la Iglesia del Espíritu Santo: se calcularon por extrapolación en la correspondiente gráfica de calibración y están afectados de un error considerable. Sin embargo, lo que es relevante para el presente estudio es que la calidad ambiental de las posiciones con pH menor de 5,0 no reúnen las garantías necesarias de neutralidad para una correcta conservación preventiva de los bienes culturales de sus inmediaciones, independientemente de la naturaleza de los mismos.

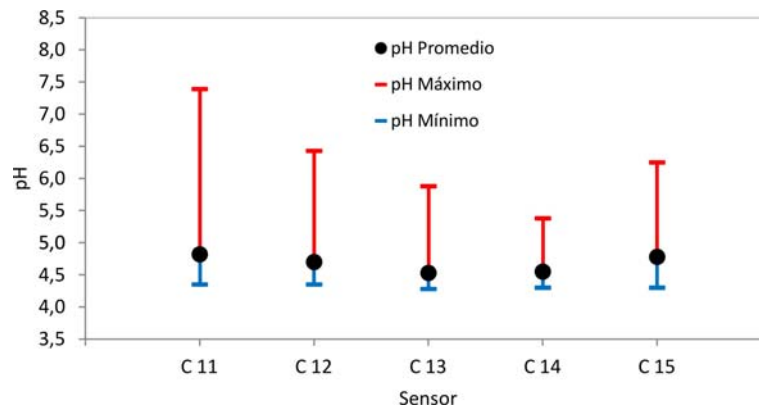


Fig. 65. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el exterior de la Sede Central del CSIC.

La fig. 66 presenta la evolución de la acidez en las posiciones representativas de interior de la Sede Central.

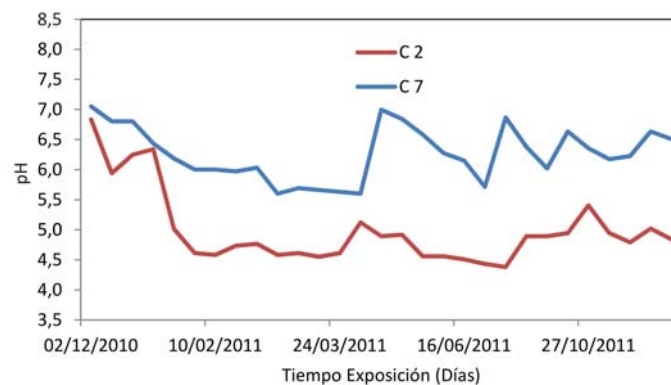


Fig. 66. Evolución del pH ambiental registrado durante el periodo de medida en las posiciones representativas C2 y C7 del interior de la Sede Central del CSIC.

El pH en la posición C2 experimenta una disminución considerable a partir del día de su instalación, y posteriormente se estabiliza en el intervalo de 4,5-5,0. Un hábito semejante tiene lugar en la posición C7, si bien la estabilización del pH se produce en un intervalo algo menos ácido (5,5-6,5). Hay que tener en cuenta que los sensores se sustituyeron los días 14 de abril, 4 de agosto y 13 de octubre de 2011 por otros sensores nuevos, y este hecho explica que se registren pH alrededor de 7,0 o no tan ácidos inmediatamente después de su instalación, seguidos de una disminución progresiva y estabilización.

La evolución del pH en los sensores representativos instalados en el exterior de la Sede Central se muestra en la fig. 67. La evolución de las dos posiciones mostradas en esta figura presentan una evolución del pH semejante, caracterizado por una disminución brusca desde la neutralidad durante los primeros días y una estabilización posterior alrededor de pH = 4,5. En todas las posiciones de exterior evaluadas se registraron grandes diferencias entre los valores máximos y mínimos, lo que indica una inestabilidad de la calidad del aire con toda seguridad

debida a las variaciones bruscas de humedad relativa y a los cambios meteorológicos estacionales.

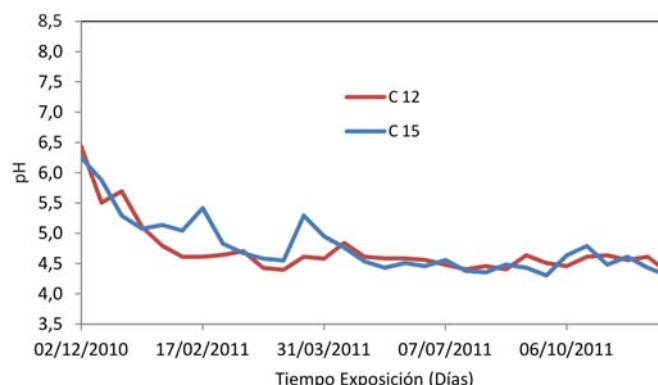


Fig. 67. Evolución del pH ambiental registrado durante el periodo de medida en las posiciones representativas C12 y C15 del exterior de la Sede Central del CSIC.

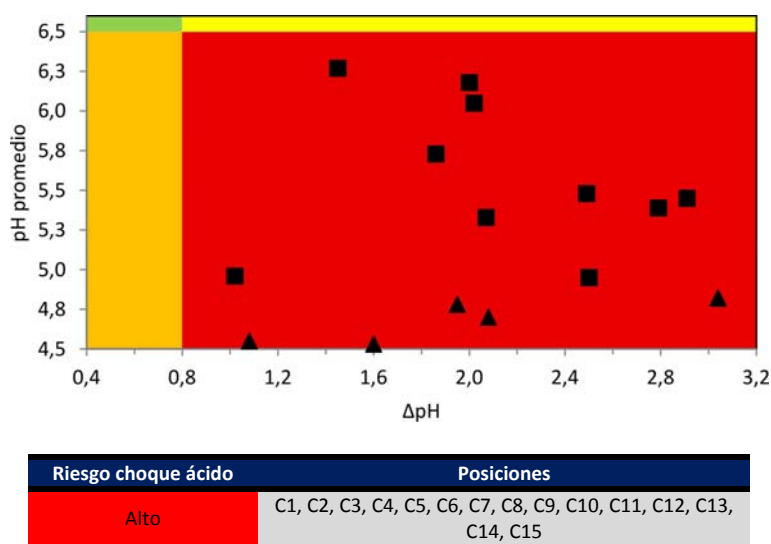


Fig. 68. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el interior (cuadrados) y exterior (triángulos) de la Sede Central del CSIC. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

El nivel de riesgo de choque ácido de las posiciones de la Sede Central se resume en la fig. 68. Todas las posiciones tienen un riesgo alto de choque ácido, si bien las de exterior presentan valores de acidez mucho más acusados (triángulos en la fig. 68). Esta situación es coherente con el estado de conservación de las vidrieras de la Sede Central que en general aparecen decoloradas, con las grisallas veladas o parcialmente despegadas, con depósitos de polvo y hollín en su cara externa, etc. Los signos de deterioro e incluso de degradación química son más patentes en la cara externa del lucernario, en la que la acumulación de suciedad y productos de la degradación casi impide el paso de la luz a través de sus vidrios (fig. 69).



Fig. 69. Lucernario de la Sede Central del CSIC. Izquierda: aspecto de la techumbre exterior. Derecha: aspecto desde el interior del edificio.

4.4. Museo del Ejército (Alcázar de Toledo)

En el Museo del Ejército se instalaron 37 sensores en posiciones de interior y 4 sensores en posiciones de exterior. La mayoría de las posiciones de interior eran dentro de vitrinas y el resto corresponden al ambiente libre de salas. El interés principal de esta disposición obedece al hecho de que el Museo del Ejército ocupó su nueva ubicación en el Alcázar de Toledo en el año 2009 y que se diseñó de acuerdo con los conceptos más actuales de museología. Asimismo, se dotó de sistemas de climatización y seguridad controlados automáticamente. No obstante la naturaleza de los materiales con que se construyeron la mayoría de las vitrinas (planchas de aglomerado laminadas) hizo sospechar una producción de emisiones que, en el peor de los casos, afectaría la correcta conservación de los bienes culturales. Por esta razón se insistió en evaluar la calidad del aire en el interior de vitrinas de distinto tamaño y con bienes culturales de diferente naturaleza. Es importante señalar que algunas vitrinas están abiertas o parcialmente abiertas por su parte trasera, y otras son cerradas y están provistas de un sistema de control de humedad, si bien dicho sistema no se puso en funcionamiento en la mayoría de ellas, debido a su complejidad de mantenimiento.

En la tabla 11 (véase 3.5.4) se indican las características de las posiciones seleccionadas para los sensores. En la fig. 29 (véase 3.5.4) se representan esquemáticamente las posiciones de los sensores en las distintas salas del Museo del Ejército.

Las respuestas de los sensores se registraron desde octubre de 2011 hasta abril de 2012.

En la fig. 70 se recogen los valores promedios de pH detectados por los sensores instalados en las posiciones de interior del Museo del Ejército.

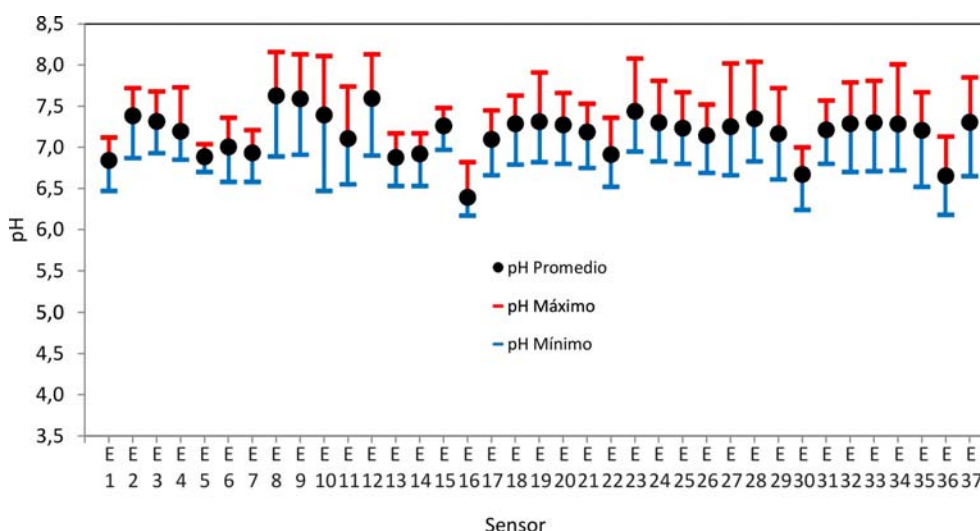


Fig. 70. Valores promedio de pH ambiental detectados por los sensores instalados en el interior del Museo del Ejército.

Los valores promedio de pH varían en el intervalo 6,7-7,6, excepto el correspondiente a la posición E16 cuyo valor es de 6,4. Por tanto, puede decirse que, salvo la posición E16, la acidez ambiental en las posiciones de interior es esencialmente neutra o no reviste peligro para la correcta conservación preventiva de los bienes culturales. Respecto a la posición E16, el sensor se colocó dentro de una vitrina de tamaño relativamente pequeño que contenía instrumentos metálicos y elementos de madera noble (un metrónomo de bronce y peana de madera, un calibrador de bronce y una máquina extractora de espoletas de cuero). El valor ligeramente ácido del ambiente de esta vitrina se atribuye a posibles emisiones ácidas de los elementos de madera noble, que quedarían en situación estacionaria en el interior de una vitrina de dimensiones limitadas.

Las posiciones correspondientes al ambiente libre de salas (E3, E15, E19 y E23) presentan valores promedio de pH en el intervalo 7,3-7,4, prácticamente neutro; y no se aprecia una correlación clara entre dichos valores y sus ΔpH , que en las posiciones E3 y E15 es menor de 0,8, mientras que en las posiciones E19 y E23 es mayor de 0,8. No obstante, se puede argumentar que en estas últimas posiciones los sensores estaban más alejados de la influencia directa de los visitantes (E3 detrás de un cañón casi a nivel del piso, y E15 detrás de una vitrina), mientras que en las posiciones E19 (bajo un atril a la entrada de la sala del asedio al Alcázar) y E23 (cerca de la entrada de la jaima del príncipe Muley Abbas) donde los visitantes pueden acercarse bastante a las posiciones de los sensores y, además, están ubicados en salas muy frecuentadas por grupos numerosos de visitantes.

En cuanto a las diferencias entre los valores máximos y mínimos del pH ambiental detectado en el interior de vitrinas, las posiciones E1, E5, E6, E7, E13, E14, E16, E17, E21, E30 y E31 presentan un ΔpH inferior a 0,8 y pueden considerarse estables frente a los contaminantes y la humedad relativa. El resto de las posiciones de interior muestran un ΔpH mayor de 0,8 y se consideran menos estables, probablemente debido a la influencia de los materiales y objetos que contienen, que podrán retener más o menos humedad y/o gases contaminantes y, en consecuencia, afectar a la calidad del ambiente dentro de las vitrinas. Determinados

materiales como los tejidos (uniformes, banderas, condecoraciones, etc.), papeles y encuadernaciones, metales sensibles (plata, plomo, hierro, etc.), cueros, plumas de aves, etc. pueden actuar como verdaderos absorbentes tanto de la humedad ambiental y de los gases contaminantes, como de las emisiones de las maderas que también forman parte de muy diversos bienes culturales. Así pues el ambiente interior de una vitrina es un sistema complejo que encuentra su equilibrio a costa de que algunos bienes culturales absorban o emitan contaminantes y humedad, además de intercambiar especies químicas y agua con el ambiente de la sala correspondiente, ya que en su mayoría no son herméticas. En realidad el hecho de que no sean herméticas es favorable para la correcta conservación preventiva de los bienes culturales, ya que en caso contrario los contaminantes atrapados o generados en el interior de la vitrina provocarían reacciones de degradación de los materiales más sensibles o, si no hay materiales absorbentes, darían lugar a una concentración progresiva de contaminantes en el caso de que dichos contaminantes se generaran dentro de la propia vitrina.

Teniendo en cuenta estas consideraciones los organismos internacionales dedicados a la conservación de los museos (por ejemplo, el ICOM de la UNESCO) recomiendan vitrinas no herméticas fabricadas con materiales no emisivos [104].

Los valores promedio de pH registrados en las posiciones de exterior se muestran en la fig. 71.

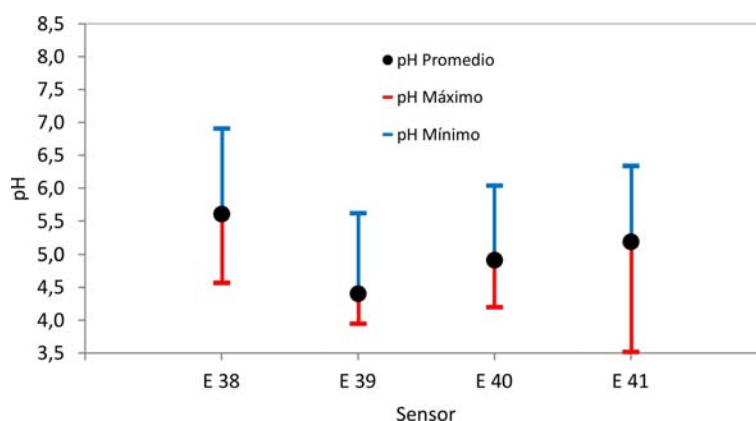


Fig. 71. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el exterior del Museo del Ejército.

Los resultados de pH promedio en las posiciones de exterior se encuentran en el intervalo ácido 4,4-5,6. Estos datos no son sorprendentes si se tiene en cuenta que el Alcázar de Toledo está circundado por calles transitadas, especialmente por taxis y autobuses. Incluso en su fachada norte está situada una parada de cabecera de línea de varios autobuses en la que frecuentemente permanecen con los motores en marcha durante decenas de minutos. En dicha orientación fluye, además, el río Tajo cuya humedad puede contribuir junto con las emisiones contaminantes de los motores a producir un ambiente ácido. Efectivamente los sensores más próximos a esa orientación (E39 y E40) son los que registran el pH más bajo (4,4 y 4,9, respectivamente). Hay que tener en cuenta, como se ha indicado en los casos anteriores, que los valores de pH por debajo de 5,0 se han obtenido por extrapolación en la gráfica de calibración y que, por tanto, están afectados de un error considerable. No obstante, los resultados pueden ser representativos de un área sujeta a variaciones de acidez notables, pues

las diferencias de los pH máximos y mínimos registrados son grandes (ΔpH en el intervalo de 1,7-2,8), lo cual, junto con los valores promedios de pH bastante bajos, indica que se trata de posiciones de poca estabilidad ambiental y peligrosas para la conservación preventiva de bienes culturales. Consecuentemente, la ventilación natural con aire del exterior sería muy perjudicial y en absoluto necesaria, ya que el Museo del Ejército dispone de sistemas de control y acondicionamiento adaptados a la conservación de sus fondos.

La fig. 72 muestra la evolución de la acidez en dos posiciones representativas de interior y una del exterior del Museo del Ejército.

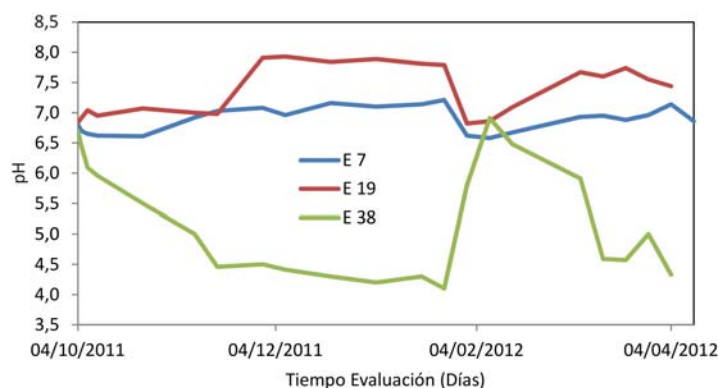


Fig. 72. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida en las posiciones representativas de interior E7 y E19, y E38 de exterior del Museo del Ejército.

La posición E7 corresponde al interior de una vitrina que contiene miniaturas metálicas decoradas con esmaltes. Una vez que el sensor E7 se estabiliza registra valores de pH alrededor de 7,0 y, una vez sustituido por otro, repite el mismo tipo de evolución hasta que se estabiliza de nuevo alrededor del pH neutro. Por lo tanto se confirma que la posición E7 es eminentemente neutra. Respecto a la posición E19, que se sitúa a la entrada de una sala muy frecuentada por los visitantes (Sala de los asedios al Alcázar de Toledo durante la Guerra Civil), el comportamiento del sensor es similar al del caso anterior, si bien las variaciones son más acusadas hasta alcanzar el equilibrio, en este caso el en intervalo de pH 7,5-8,0.

También en la fig. 72 se muestra la evolución de una de las posiciones de exterior (E38) del Museo del Ejército. En general se observa una disminución progresiva y acusada del pH que se debe, sin lugar a dudas, al ambiente ácido del entorno. Sin embargo, no hay que descartar que se produzca también una degradación parcial de la capa sensible del sensor, ya que en ocasiones se observó que la intensidad de su color había disminuido notablemente respecto a su aspecto original. En ese caso el sensor se sustituía por otro nuevo y se continuaba el registro de los valores de pH que confirmaban resultados de acidez ambiental acusada. Este cambio de sensor explica el aumento del pH registrado el 25 de enero de 2011 en la fig. 72, ya que el nuevo sensor se instaló virado a pH = 7,0.

La tasación del nivel de riesgo de choque ácido en las posiciones de interior del Museo del Ejército se muestra en la fig. 73.

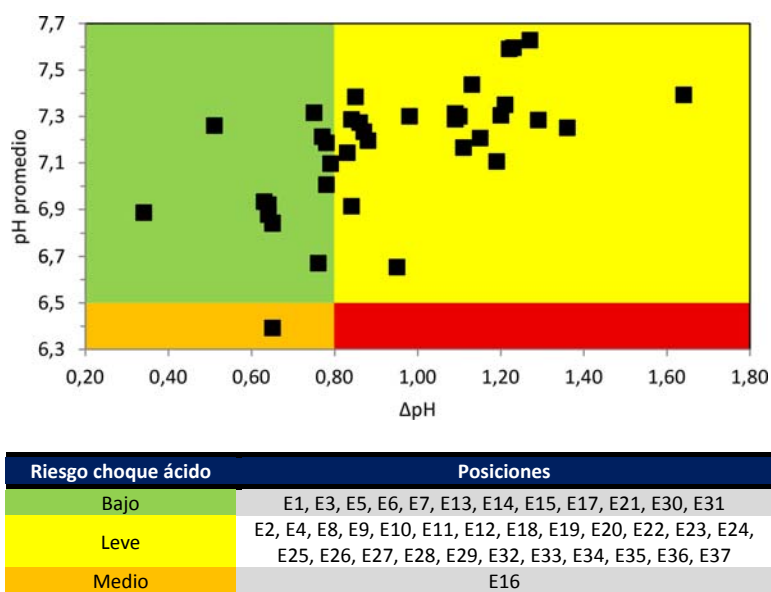


Fig. 73. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el interior del Museo del Ejército. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

Todas las posiciones evaluadas, excepto la posición E16, presentan un riesgo de choque ácido bajo con valores promedio de pH $\geq 6,5$ y $\Delta pH \leq 0,8$, o bien leve con valores promedio de pH $\geq 6,5$ y $\Delta pH \geq 0,8$. En estos resultados se incluyen tanto posiciones dentro de vitrinas como en el ambiente libre de salas. Por lo tanto se puede resumir que las condiciones de conservación preventiva del Museo del Ejército en ambos tipos de ambiente son muy adecuadas. En cuanto a la posición E16, dentro de una vitrina cuyas características y naturaleza de los bienes culturales que conserva ya se han comentado anteriormente, su nivel de riesgo de choque ácido es moderado, con un valor promedio de pH algo bajo (6,4) y un $\Delta pH = 0,7$ aceptable.

Respecto al riesgo de choque ácido en las posiciones de exterior, todos los sensores detectaron valores de pH que dan lugar a valores promedio y a ΔpH en la zona de alto riesgo, como se puede observar en la fig. 74. En esta figura se comprueba que la calidad del aire en el exterior del Museo del Ejército es bastante deficiente, ya que presenta una acidez acusada. Por ello sería muy perjudicial que dicho aire entrara sin control en los espacios expositivos o en las vitrinas. Afortunadamente, como ya se ha indicado, el Museo del Ejército posee sistemas automáticos de control ambiental para preservar la calidad del aire en sus instalaciones. Los parámetros que se controlan son los convencionales: temperatura, humedad relativa y presencia de polvo y plagas. Pero, además de los sistemas de control, el Museo del Ejército cuenta con una ventaja derivada de las características del edificio que lo alberga: el Alcázar de Toledo. Este edificio histórico posee muchísimas dependencias, en general de grandes extensiones no sólo en metros cuadrados de superficie construida y útil, sino de paramentos y techos muy altos que redundan en su conjunto en superficies enormemente extensas de materiales absorbentes, como enlucidos, morteros, piedra, capas de pinturas, solados, etc. que se comportan como amortiguadores de las especies gaseosas contaminantes, así como de la humedad y el polvo. De hecho es conocido que la presencia de superficies y materiales

naturalmente absorbentes pueden preservar las condiciones de conservación de los bienes culturales en los entornos museológicos [3]. Incluso la instalación o el aumento intencionado de dichas superficies y materiales constituye una estrategia pasiva pero efectiva para proteger el ambiente en zonas expositivas, por ejemplo en exposiciones temporales, cuando no existen sistemas automáticos de control, o cuando no se dispone de suficientes recursos económicos para implantarlos.

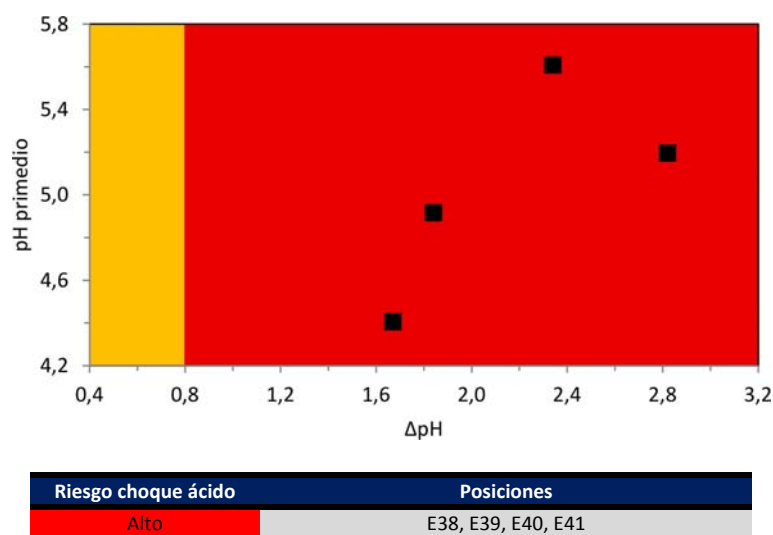


Fig. 74. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el exterior del Museo del Ejército. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

La hipótesis planteada es coherente con los resultados de pH ambiental obtenido. Aunque en principio se podía sospechar que los materiales con los que se fabricaron las vitrinas (aglomerado laminado) producían o habían producido emisiones ácidas, los resultados de la evaluación ambiental demostraron que en el interior del museo y dentro de las vitrinas el ambiente es esencialmente neutro y, por lo tanto, que si hubo emisiones en las primeras semanas o meses de su instalación, éstas fueron absorbidas por los materiales absorbentes del edificio. No obstante no se puede descartar que los bienes culturales expuestos, tanto en el ambiente libre de salas como en el interior de las vitrinas, también hayan contribuido a la absorción de las posibles emisiones de los materiales de las vitrinas, con el consiguiente deterioro de dichos bienes culturales.

4.5. Museo Comarcal de Molina de Aragón (Guadalajara)

En el Museo Comarcal de Molina de Aragón se instalaron un total de 13 sensores en posiciones de interior y 2 sensores en posiciones de exterior. En la tabla 12 (véase 3.5.5) se resumen las características de las posiciones seleccionadas. Como se aprecia en esta tabla, los sensores se colocaron en posiciones estratégicas del interior, tanto en ambiente libre de las salas como dentro de vitrinas y expositores con diferentes materiales y objetos (fig. 34) (véase

3.5.5). En general, las vitrinas están construidas con planchas de conglomerado, algunas son de nueva fabricación y otros se utilizan desde hace años.

Las respuestas de los sensores se registraron desde marzo de 2012 hasta marzo de 2013.

En la fig. 75, se recogen los valores promedio de pH detectados por los sensores instalados en las posiciones de interior y de exterior del Museo Comarcal de Molina de Aragón.

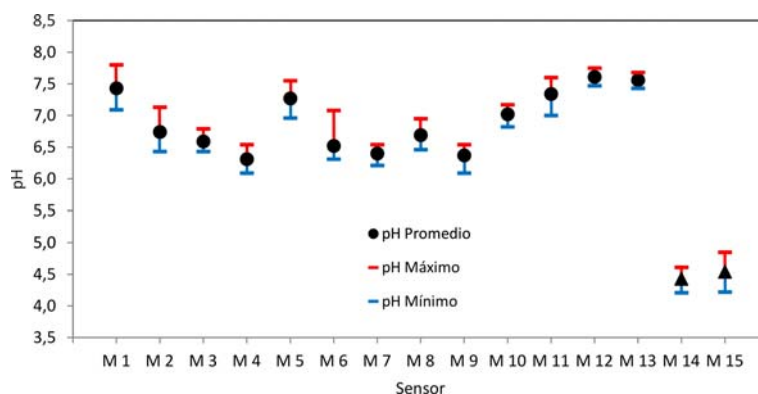


Fig. 75. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior (círculos) y exterior (triángulos) del Museo Comarcal de Molina de Aragón.

Los resultados obtenidos a partir de los sensores ubicados en el ambiente libre de salas (posiciones M1, M5 y M10) se encuentran en el intervalo de pH 7,0-7,4, correspondiendo el menor a la posición M10, que en el momento de la evaluación denotaba un olor característico a madera durante los trabajos de instalación de la tarima del piso. Posiblemente las emisiones residuales de la madera y/o de los adhesivos y sellantes son los responsables de dicho olor y de que el pH ambiental fuera más bajo que el que se registra en otras salas sin esa contingencia. Aún así, en las salas el ambiente es neutro y adecuado para la conservación preventiva de los bienes culturales.

Los valores promedio de pH de las posiciones de interior de diversas vitrinas variaron en el intervalo de pH 6,4-7,6. Los valores mayores de 7,0 corresponden a las posiciones M11 (vitrina fabricada con material polimérico), M12 y M13 (vitrinas fabricadas no recientemente con conglomerado); mientras que en las vitrinas fabricadas recientemente y con diversos tipos de objetos y materiales (posiciones M2, M3 y M6) el pH promedio está alrededor de 6,5. Hay que señalar que otro grupo de valores significativos lo constituyen las vitrinas y expositores en los que se incluye un repelente de insectos (posiciones M7, M8 y M9), cuyo pH era aproximadamente 6,5. Se observaron diferencias en el valor promedio del pH de las vitrinas que contienen objetos metálicos patinados (6,5) y sin pátina aparente (6,3). Probablemente esta pequeña diferencia se deba a que en la vitrina en la que los objetos metálicos han formado su pátina ya han absorbido las especies ácidas del ambiente local, mientras que en la vitrina donde los objetos metálicos aún aparecen sin patinar, las especies ácidas han sensibilizado al sensor correspondiente hasta un pH que se considera ácido (6,3) y no recomendable para la conservación preventiva de bienes culturales.

Respecto a las posiciones de exterior (M14 y M15), se registraron valores promedio de pH muy ácidos alrededor de 4,5. Estos resultados obtenidos entre marzo y julio de 2012 y en enero de 2013 no eran en principio esperables para una zona prácticamente de suelo urbano en una pequeña localidad de bajo nivel de contaminación. No obstante, la situación de Molina de Aragón en el extremo noreste del corredor del Henares la hace particularmente expuesta a los vientos dominantes del suroeste, procedentes de la Comunidad de Madrid, que arrastran o pueden arrastrar emisiones de una zona muy extensa, poblada e industrializada. Durante el período de evaluación se produjo además una gran sequía y a continuación abundantes lluvias que precipitaron en el área de Molina de Aragón la contaminación acumulada y trasladada allí desde la zona noreste de la Comunidad de Madrid. Se trata, por tanto, de un episodio de lluvia ácida precedido de un fenómeno de deposición seca ácida [105].

En la fig. 76 se muestran los resultados de la evolución del pH promedio de algunas posiciones representativas.

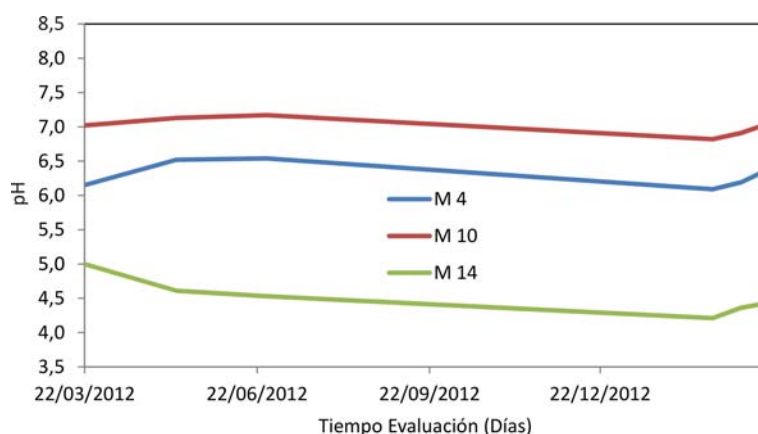


Fig. 76. Evolución del pH ambiental registrado durante el periodo de medida en las posiciones representativas M4 (interior de vitrina), M10 (ambiente de sala) y M14 (exterior) del Museo Comarcal de Molina de Aragón.

Las dos posiciones de interior, dentro de vitrina (posición M4) y en el ambiente de sala (posición M10) son muy semejantes, excepto porque dentro de la vitrina los valores de pH son sensiblemente ácidos y, por lo tanto, no es recomendable para la conservación preventiva de bienes culturales, especialmente los metálicos si en ellos se pretende evitar la formación de pátinas debidas a la presencia de contaminantes de carácter corrosivo. La evolución de los valores de pH en la posición M14 de exterior demuestra que la acidez ambiental es acusada y permanente, al menos durante el período en el que se realizó la evaluación con los sensores. Teniendo en cuenta que las gráficas de calibración no se extienden a pH menor de 5,0, los resultados representados para la posición M14, así como para la M15, sólo se pueden considerar menores de 5,0, ya que los datos de pH por debajo de ese valor se han calculado por extrapolación de la gráfica de calibración y, consecuentemente, con un error considerable.

El riesgo de choque ácido en el entorno del Museo Comarcal de Molina de Aragón se puede tasar en la fig. 77.

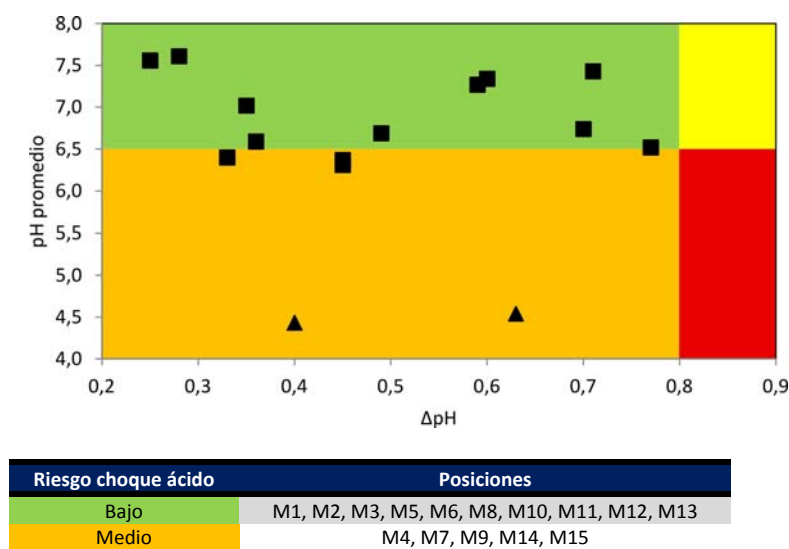


Fig. 77. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el interior (cuadrados) y exterior (triángulos) del Museo Comarcal de Molina de Aragón. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

La mayoría de las posiciones evaluadas en interior se sitúa en la zona de bajo riesgo de choque ácido. Las posiciones M4 (vitrina de conglomerado con objetos metálicos aún sin patinar), M7 y M9 (expositores de madera con repelente de insectos) presentan un riesgo moderado de choque ácido y no son aconsejables para conservar los metales e insectos que albergan. No se dispone de evidencias que puedan apuntar conocimiento sobre la influencia de los repelentes de insectos en el pH local interior de una vitrina o expositor y, por lo tanto, no es posible discriminar si el pH ácido de dichos recintos cerrados es consecuencia del material de la vitrina exclusivamente o si está potenciado por el repelente de insectos.

Respecto al riesgo de choque ácido en las posiciones de exterior M14 y M15, se sitúan en la zona de riesgo moderado. Aunque los correspondientes valores promedio de pH son muy ácidos, sus ΔpH son bajos; es decir, los valores de pH son bajos y poco variables. En estas circunstancias el ambiente no es recomendable para la conservación preventiva de bienes culturales, si bien podrían conservarse objetos o materiales poco sensibles a la acidez ambiental y que se adaptaran a dicho pH ácido relativamente estable.

4.6. Museo de la Academia General Militar (Zaragoza)

En el Museo de la AGM y otras dependencias de la Academia, cuya conservación es responsabilidad de la Dirección del Museo, se realizaron varias evaluaciones ambientales siguiendo diferentes metodologías experimentales (véase 3.5.6), en cuanto a la instalación de los sensores, duración de la evaluación y procedimiento de gestión de resultados.

Se llevaron a cabo cuatro evaluaciones en diferentes fechas:

- Evaluación 1: desde diciembre de 2011 hasta marzo de 2013.
- Evaluación 2: en mayo de 2013.
- Evaluación 3: en septiembre 2013.
- Evaluación 4: en febrero de 2014.

Para la exposición y discusión de los resultados se han realizado tres grupos principales, atendiendo a las posiciones de los sensores instalados:

- Interior de edificios varios de la AGM.
- Interior del Museo de la AGM.
- Exterior de los edificios de la AGM.

En la evaluación ambiental del interior de edificios varios de la AGM se seleccionaron las posiciones indicadas en la tabla 13 (véase 3.5.6).

En la fig. 78 se recogen los resultados promedio de pH registrados en los edificios varios de la AGM que contienen bienes culturales gestionados por la Dirección del Museo de la Academia.

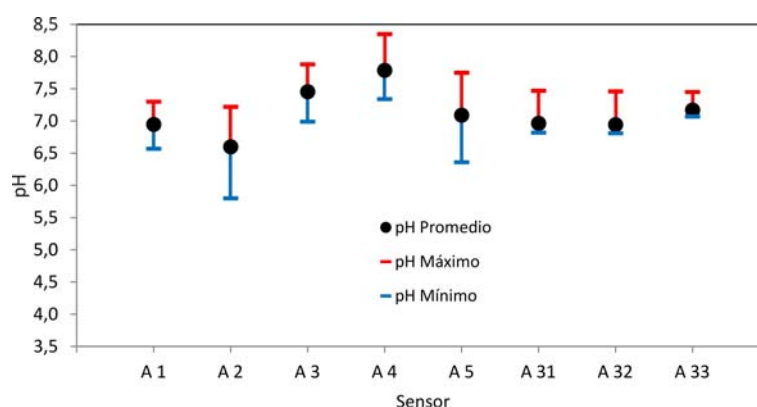


Fig. 78. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior de los edificios varios de la AGM.

Todos los valores se encuentran dentro del intervalo de pH 6,6-7,8 y, por tanto, se consideran neutros desde el punto de vista de la conservación de los bienes culturales. En estos resultados se aprecia un valor algo menor en los pH promedio medidos en el interior de las vitrinas, probablemente debido a ligeras emisiones residuales de las maderas nobles con que están construidas. Hay que destacar que los datos correspondientes a las posiciones A31, A32 y A33, cuya evaluación 2 se realizó a lo largo de una semana aproximadamente, presentan una variación más pequeña que el resto de posiciones. Obviamente, esto se debe a que el tiempo de evaluación fue más corto y que el número de datos era menor que en la evaluación 1. También puede ser debido a que en el espacio de una semana no existe la posibilidad, o bien se reduce la posibilidad, de que el sensor experimente una gradual degradación parcial, con su correspondiente tendencia a valores menores de pH. Esta tendencia ya se ha explicado en el apartado experimental acerca del procedimiento de calibración de los sensores y su clasificación en diferentes calidades según su respuesta óptica. Los resultados promedio de pH registrados en las posiciones A1 y A32 (ambos en la vitrina que conserva la bandera de la AGM) son 7,0 y 6,9, respectivamente. Puede observarse una coherencia muy clara en estos

resultados que confirman que el procedimiento de medida de la evaluación 2 (realizado durante una semana aproximadamente) ofrece valores tan aceptables como los de la evaluación 1 (realizado a lo largo de varios meses). Sin embargo, los datos de pH de las posiciones A2 y A31 (ambas en la vitrina que conserva la Constitución Española) son 6,6 y 7,0, respectivamente; y los datos de las posiciones A4 y A33 (ambos tras un cuadro de la Sala de Directores) son 7,79 y 7,17, respectivamente. En estos dos últimos casos la concordancia de valores promedio de pH no es tan neta, y aparecen diferencias de aproximadamente 0,5 unidades de la escala de pH. Aunque esto podría indicar una divergencia de los resultados que se obtienen a partir de la evaluación 1 y la evaluación 2, hay que tener en cuenta que los materiales de los bienes culturales y las características de las vitrinas o de otros materiales próximos pueden haber influido. Por ejemplo, la vitrina de la Constitución Española no está construida con los mismos materiales que la de la Bandera de la AGM y, además, es sabido que los papeles y encuadernaciones desde 1830 hasta bien entrado el siglo XX dan lugar frecuentemente a emisiones. Esto podría explicar por qué el pH promedio en la vitrina de la Constitución Española es más ácido (6,6) que en la vitrina de la Bandera de la AGM (7,0), ambos registrados en la evaluación 1 de varios meses. Por otro lado, también explicaría por qué el valor promedio de pH de la vitrina de la Constitución Española (6,6) detectado en la evaluación 1 es menor que el obtenido en la misma vitrina en la evaluación 2 (7,0). El mismo razonamiento podría aplicarse a los valores promedio de pH detectados en el ambiente de la Sala de Directores: el valor promedio de pH de la posición A4 (7,79), situado entre la pared y la parte trasera de un cuadro, puede explicarse por la proximidad del sensor con el paramento absorbente de la humedad y de las posibles especies ácidas, que crearía un entorno localmente seco y sin contaminantes.

Respecto a las diferencias entre los valores máximos y mínimos de pH detectados, los sensores A1, A31 y A33 las tienen por debajo de 0,8, por lo que las posiciones correspondientes se consideran estables; mientras que los sensores A2, A3, A4 y A5 las tienen por encima de 0,8. Estas últimas posiciones son en ambiente libre de sala (diversas posiciones de la Sala de Directores y Salón de Actos) en zonas frecuentadas por visitantes, pero en ocasiones no periódicas. Las diferencias del pH registrado pueden deberse a la afluencia no regular de visitantes.

En el interior del Museo de la AGM se llevaron a cabo las cuatro evaluaciones especificadas anteriormente. En la fig. 79 se presentan los resultados promedio de pH registrados en todas las evaluaciones que se realizaron. Independientemente del tipo de evaluación y de su duración, todos los valores promedio de pH excepto el de la posición A21, se incluyen en el intervalo 6,5-8,0 y, por tanto, se consideran neutros y favorables para la conservación preventiva de los bienes culturales del museo. Respecto a la posición A21, cuyo pH promedio es 5,8, hay que indicar que se trata del interior del buzón postal del museo, que se encuentra adosado en el interior de la puerta de entrada. Evidentemente en esa posición la acidez ambiental prácticamente es igual que la del ambiente exterior, tanto más cuanto que el buzón tiene unas perforaciones de tamaño apreciable para visualizar su contenido. De hecho, como se verá más adelante en el apartado dedicado al exterior de la AGM, el pH promedio en el interior del buzón es del mismo orden que en el ambiente exterior, y se puede considerar una zona frontera entre el aire exterior y el del interior del museo. Por otro lado, este resultado carece de relevancia a efectos de conservación museística, ya que el sensor se utilizó

como control para confirmar que el pH ácido del exterior no alcanza más allá de la puerta de entrada si se realiza una ventilación controlada.

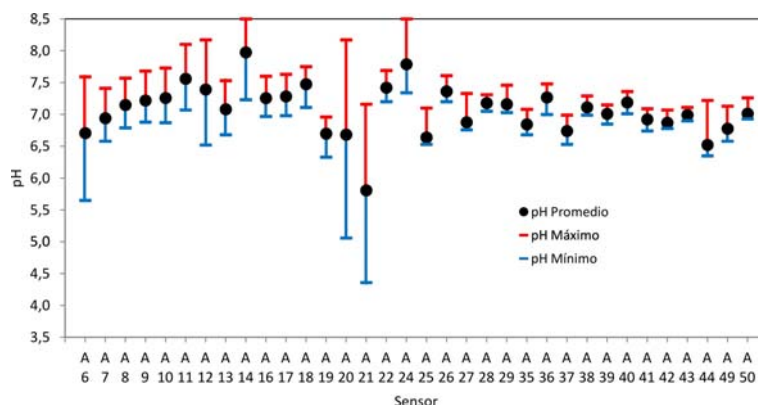


Fig. 79. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior del Museo de la AGM.

En general las posiciones del ambiente libre de salas están caracterizadas por valores promedio del pH no ácidos (en el intervalo 7,2-8,0), excepto las posiciones A20 (pH = 6,7) y A21 (5,8), que se sitúan muy próximas a la puerta de entrada y reciben directamente el aire exterior cada vez que se abre la puerta, que es el único acceso al museo.

La mayoría de los resultados de los sensores instalados en diferentes vitrinas presentan valores promedio de pH próximos a la neutralidad, dentro del intervalo 6,6-7,6, independientemente de su contenido de objetos de papel, plomo, otros metales, madera, vidrio y textiles. Una excepción es la posición A44 (dentro de la vitrina donde se conserva la espada de Enrique el Navegante) en la que se registró el valor promedio de pH más bajo (6,5). Se trata de una pieza de grandes dimensiones, posada en un lecho de tejido de terciopelo que cubre el gran espacio útil de la vitrina de madera noble. Pueden atribuirse a dicho tejido y/o a la madera de la vitrina las emisiones residuales de características ligeramente ácidas, que no pueden ser absorbidas en su totalidad por el metal de la espada, que aparece patinado en superficie. Es interesante señalar que los valores promedio de pH medidos en las posiciones A25 y A35 (ambos con el mismo tipo de evaluación de una semana aproximadamente) fueron 6,6 y 6,8 respectivamente, y corresponden a la misma vitrina cerrada y parcialmente abierta, lo que supone en el último caso una ventilación parcial con el aire de la sala. Efectivamente el valor promedio del pH de la vitrina aumentó, es decir se produjo una ligera neutralización de las especies ácidas emitidas probablemente por la madera de las metopas y/o por la madera de la vitrina. El valor promedio de pH detectado posteriormente en dicha vitrina parcialmente ventilada (posición A49) fue 6,8 y confirmó el resultado anterior.

Una posición que merece una atención especial es la A6, cuyo sensor se instaló dentro de la vitrina que conserva el Libro de Honor de la II Época de la AGM. La primera medida fue de pH = 5,7, un resultado ácido no sorprendente si se tienen en cuenta las emisiones ácidas habituales del papel e finales del siglo XIX, cuando comenzó a fabricarse a partir de celulosa, en un espacio limitado y cerrado que favorece la acumulación de las especies ácidas emitidas. Después de la primera medida, la vitrina se mantuvo ligeramente abierta, de modo que el aire interior se pudiera renovar con el de la sala. Los resultados registrados posteriormente

(posición A29, pH promedio 7,2) indicaron un aumento lento y progresivo del pH hasta alcanzar el valor promedio de la sala próximo a 7,0. En este caso los sensores detectaron las consecuencias positivas de la medida correctora de ventilación que se adoptó a fin de preservar un ambiente neutro en el interior de la vitrina.

Los resultados de la fig. 79, al igual que los de la fig. 78, presentan variaciones de pH promedio más acusadas en el caso de la evaluación 1 y bastante menores en los casos de las otras evaluaciones por los mismos motivos ya expuestos.

En la fig. 80 se representan los resultados promedio de pH registrados en las posiciones de exterior de la AGM.

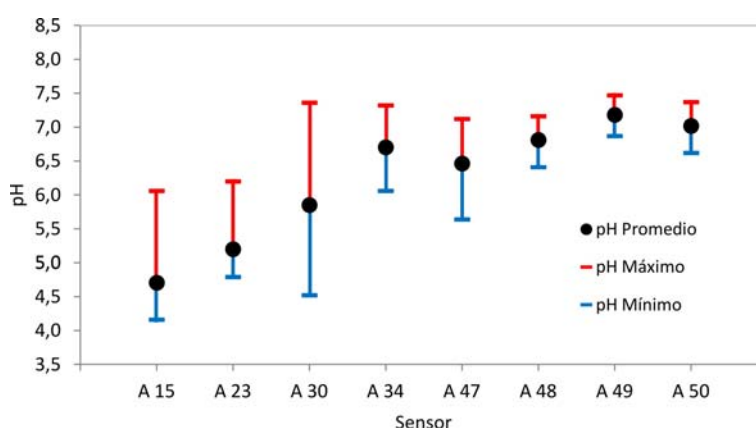


Fig.80. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el exterior de la AGM.

En las posiciones A15, A23, A30 y A47 se detectaron valores promedio de pH ácido en el intervalo 4,7-6,5. El valor promedio de la posición A15 es 4,7 y supone un ambiente claramente ácido relacionado con una zona de aparcamiento de vehículos, situada en una calle estrecha y sin salida rodeada de tres edificios de varias plantas. Probablemente en dicha zona se crea un ambiente local debido a las emisiones ácidas de los vehículos, que son más intensas durante las maniobras de aparcamiento y arranque. Los resultados de acidez obtenidos en las posiciones de exterior A23, A30 y A47 (5,2; 5,9 y 6,5, respectivamente) corresponden también a zonas de aparcamiento y tráfico considerable, aunque más abiertas o ventiladas que la posición A15.

Los resultados de pH promedio de las posiciones A34, A48, A49 y A50 (6,7; 6,8; 7,2 y 7,0, respectivamente) son prácticamente neutros y se corresponden con zonas ajardinadas más alejadas del tráfico rodado que el resto de las posiciones de exterior. De hecho, los sensores se instalaron en cañones de interés histórico ubicados en el césped y con vegetación próxima.

La evolución con el tiempo de exposición de las respuestas de los sensores de las posiciones representativas A2 (vitrina de la Constitución Española) y A5 (Salón de Actos), cuyas evaluaciones se realizaron por espacio de 16 meses consecutivos (evaluación 1), se muestra en la fig. 81. La posición A2 se caracteriza por cierta inestabilidad ya que aunque su valor promedio de pH es 6,6, experimenta variaciones considerables de acidez. En esta posición el pH inicial registrado fue 5,7 y se puede explicar porque se trata de la vitrina de la Constitución localizada en la Sala de Banderas, que permanece cerrada y sólo se abrió para la instalación de

los sensores. Es probable que esa acidez registrada se deba a las emisiones ácidas acumuladas, posiblemente de la madera de la vitrina, hasta el momento de su apertura para la realización de la evaluación ambiental. Posteriormente el ambiente en la vitrina se neutralizó con el aire de la Sala de Banderas.

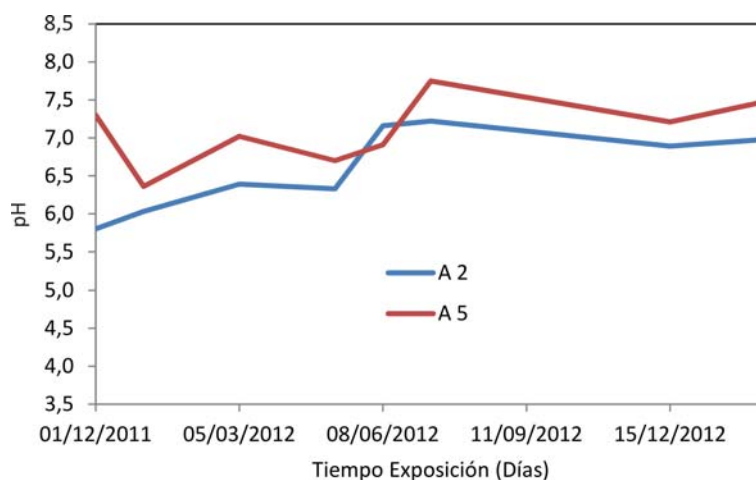


Fig. 81. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida (16 meses) en las posiciones representativas de interior A2 y A5 de edificios varios de la AGM.

En la posición A5 los valores registrados de pH se explican por la afluencia de muchas personas con frecuencia irregular en el salón de actos, lo que amplía los límites superior e inferior de pH. Lo mismo que en casos anteriores, se observa que el tipo de evaluación 1, en este caso llevado a cabo a lo largo de 16 meses, proporciona resultados de pH en intervalos más amplios que cuando se realiza una evaluación tipo 2 de una semana, aproximadamente. Esto se confirma en la fig. 82 en la que se recoge la evolución del pH promedio en las posiciones representativas A32 y A33 de interior de edificios varios de la AGM. En ambas posiciones la evolución del pH presenta una primera bajada y estabilización, que se confirma a lo largo de todo el período de evaluación (aproximadamente una semana).

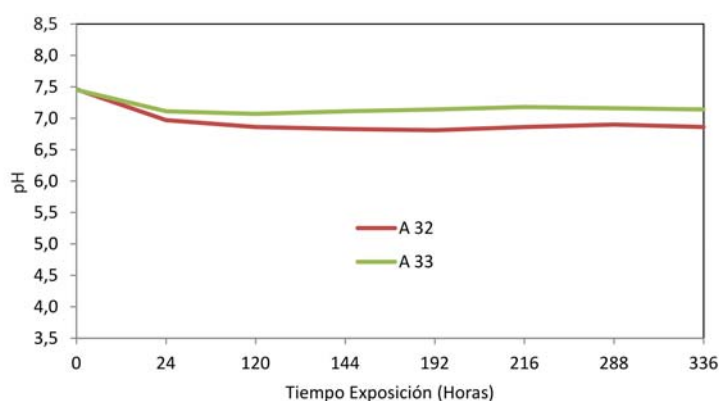


Fig. 82. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida (336 horas) en las posiciones representativas de interior A32 y A33 de edificios varios de la AGM.

Respecto a la evolución del pH de las posiciones representativas de los sensores instalados en el interior del Museo de la AGM, la fig. 83 A, representa la correspondiente a las posiciones A6, A9, A10 y A16 en las que se llevó a cabo la evaluación 1 (16 meses). En la

posición A6 (dentro de la vitrina del libro de Honor de la II Época de la AGM) la evolución del pH presenta un aumento desde $\text{pH} \approx 5,5$ hasta pH neutro, como consecuencia de la ventilación parcial de la vitrina que se impuso como medida correctora de las posibles emisiones ácidas de los materiales de este libro del siglo XIX o de la propia vitrina, como ya se ha mencionado más arriba. En las otras posiciones (A9, A10 y A16) la evolución, independientemente de que sea de ambiente de distintas salas o dentro de vitrina, está en un intervalo de pH que se considera neutro y no perjudicial para la conservación preventiva de los bienes culturales. Puede observarse una ligera tendencia a valores crecientes de pH en el período comprendido entre diciembre de 2011 y julio de 2012, que podría estar relacionado con la baja humedad relativa que se acentúa en las estaciones estivales. En meses sucesivos los sensores se estabilizan y disminuyen ligeramente los valores de pH.

En la fig. 83 B, se observa la evolución del pH en las posiciones representativas A25, A28 y A29 en las que se realizó la evaluación 2. En los tres casos la evolución es muy parecida y se caracteriza por una primera disminución del pH seguida de una estabilización que se mantiene en resto del tiempo de evaluación. Hay que señalar que los valores de pH de la posición A25 (dentro de una vitrina de metopas) resultan más ácidos que los de las otras posiciones. Esto se debe probablemente a las emisiones ácidas de las maderas de las metopas y/o a la madera de la vitrina.

En la fig. 83 C, se recoge la evolución del pH en las posiciones representativas A35 y A41 en las que se realizó la evaluación 3. El hábito de ambas evoluciones es semejante al que se observa en la fig. 83 B, con una disminución del pH al principio de la exposición hasta alcanzar un valor de equilibrio. Hay que indicar que la posición A35 es la misma que la posición A25 (vitrina de metopas), pero con la vitrina parcialmente abierta, lo que justifica que la estabilización se produzca alrededor del pH neutro en el caso de la vitrina parcialmente abierta (ventilada), en vez de a $\text{pH} \approx 6,5$, como en el caso de la vitrina cerrada.

Por último en la fig. 83 D, se muestra la evolución del pH en las posiciones representativas A49 y A50 en las que se llevó a cabo la evaluación 4. La posición A49, también en la misma vitrina de metopas que se ha mencionado, presenta una evolución bastante estable en el mismo intervalo de pH que la de la posición A35, y por lo tanto confirma sus resultados y la conveniencia de que la vitrina se ventile parcial y periódicamente.

En resumen, en los casos de las evaluaciones 2, 3 y 4 que se puede observar en las figs. 83 B, 83 C y 83D, las posiciones tanto de ambiente libre de sala como dentro de vitrinas, mostraron una rápida estabilización alrededor de pH neutro, mientras que en el caso de la evaluación 1 (fig. 83 A) las evaluaciones presentaron una ligera tendencia hacia valores de pH más elevados a medida que transcurría el largo período de evaluación completa.

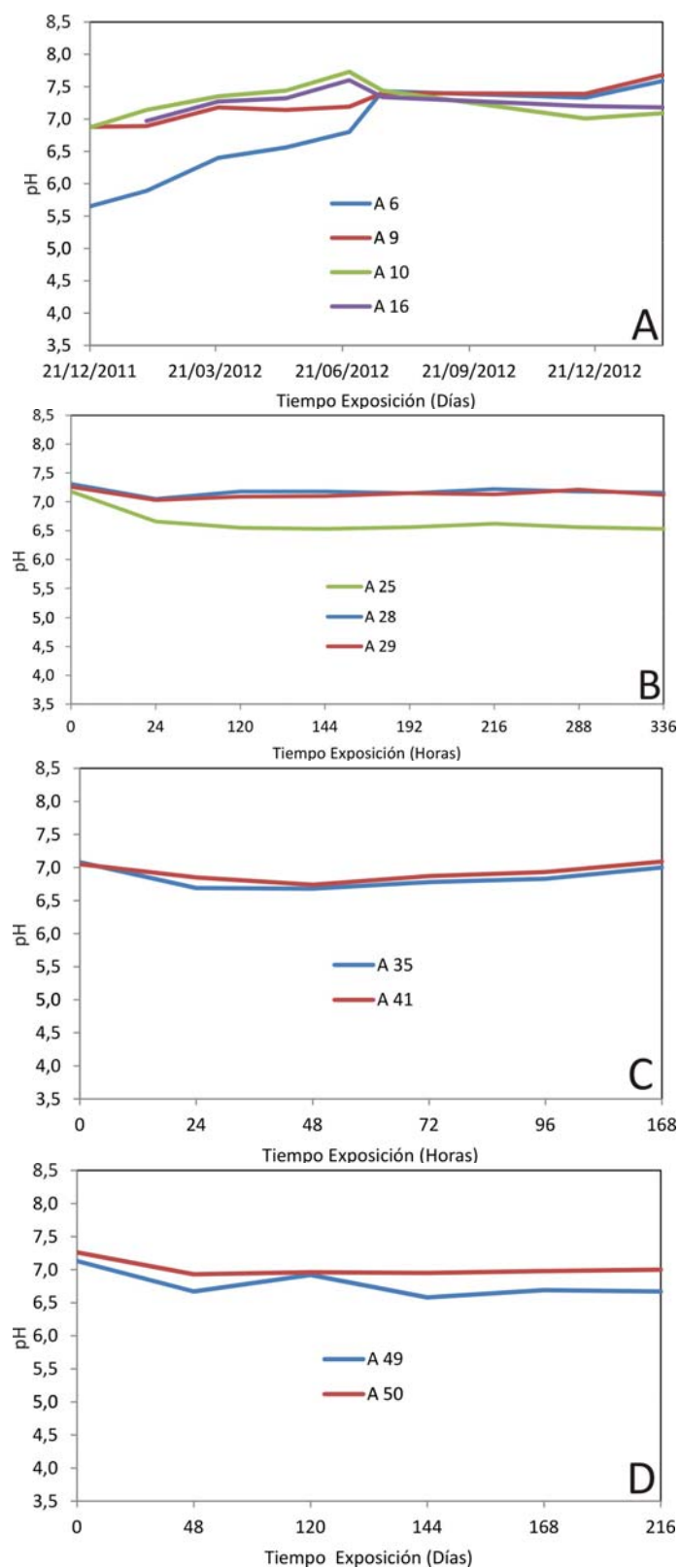


Fig. 83. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida completo en las posiciones representativas de interior del Museo de la AGM: A) evaluación 1, posiciones A6, A9, A10 y A16; B) evaluación 2, posiciones A25, A28 y A29; C) evaluación 3, posiciones A35 y A41; D) evaluación 4, posiciones A49 y A50.

En cuanto a la evolución del pH de las posiciones representativas de los sensores instalados en el exterior de la AGM, la fig. 84 A, muestra la correspondiente a las posiciones A15 y A23, en las que se realizó la evaluación 1. En la posición A15 puede observarse una disminución del pH hasta que el sensor se estabiliza por debajo de $\text{pH} = 5,0$. En el caso de la posición A23, se carece de resultados hasta finales de junio de 2012 aproximadamente, ya que el sensor que se instaló al principio se extravió. Otro sensor se instaló en la posición A23 después del extravío en mayo de 2012 y las dos primeras medidas registradas no fueron representativas. Hasta julio de 2012 no se registró el primer valor representativo de esa posición. Los registros posteriores indicaron que se trata de una posición con acidez poco estable, ya que el pH osciló entre 4,8 y 6,2. En estas posiciones no se puede descartar una degradación parcial de la capa reversible del sensor debido a la meteorización natural.

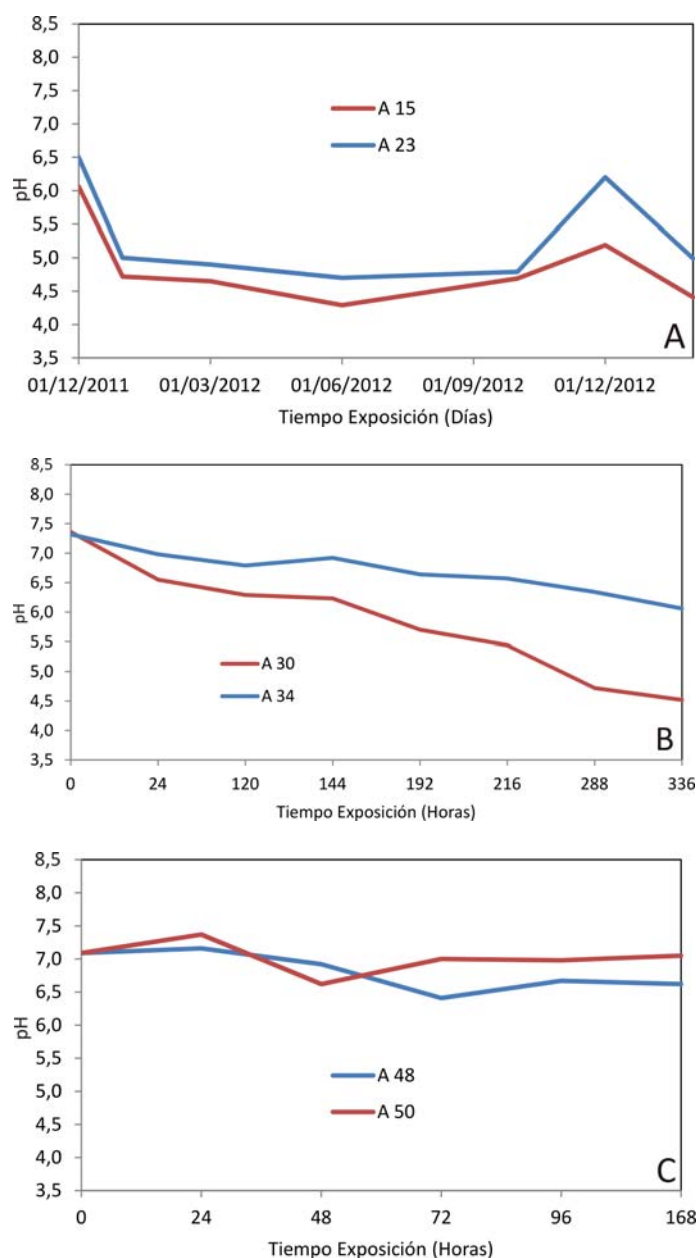


Fig. 84. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida completo en las posiciones representativas de exterior de la AGM: A) evaluación 1, posiciones A15 y A23; B) evaluación 2, posiciones A30 y A34; C) evaluación 3, posiciones A48 y A50.

En la fig. 84 B, se observa la evolución del pH en las posiciones representativas A30 y A34 en las que se realizó la evaluación 2. En ambos casos los sensores presentan una tendencia monótona hacia valores decrecientes de pH que, en última instancia, también podrían relacionarse con una degradación parcial de la capa sensible de los sensores, concretamente con la degradación del dopante Rojo de Clorofenol. En cualquier caso son posiciones poco adecuadas para la conservación de bienes culturales ubicados a la intemperie, ya que la acidez es muy acusada.

En la fig. 84 C se presenta la evolución del pH en las posiciones representativas A48 y A50 en las que se llevó a cabo la evaluación 3. En las dos posiciones la evolución es semejante, si bien en la posición A48, localizada más próxima a la zona de tráfico rodado, los valores de pH son más ácidos, dentro de un intervalo de pH aceptable para la conservación preventiva de bienes culturales ubicados a la intemperie.

Respecto al riesgo de choque ácido en las posiciones de interior de edificios varios de la AGM, éstas se reparten en las zonas de riesgo bajo y leve (fig. 85). No se aprecia una correlación directa entre el nivel de riesgo de choque ácido de las posiciones de ambientes libres de salas y dentro de vitrinas. No obstante, se puede decir que en el interior de dichos edificios las condiciones de conservación preventiva de los bienes culturales son buenas o aceptables.

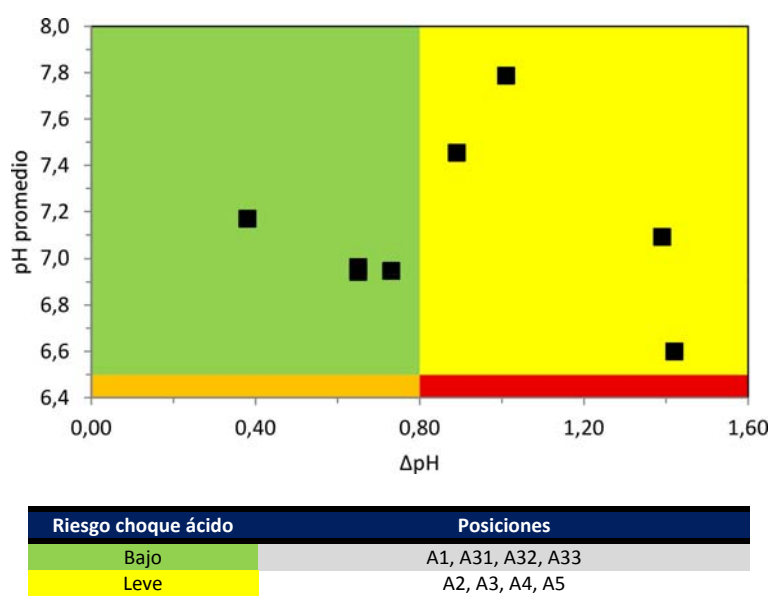


Fig. 85. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de los correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el interior de edificios varios de la AGM. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

En la fig. 86 se representa el riesgo de choque ácido correspondiente a las posiciones de interior en el Museo de la AGM.

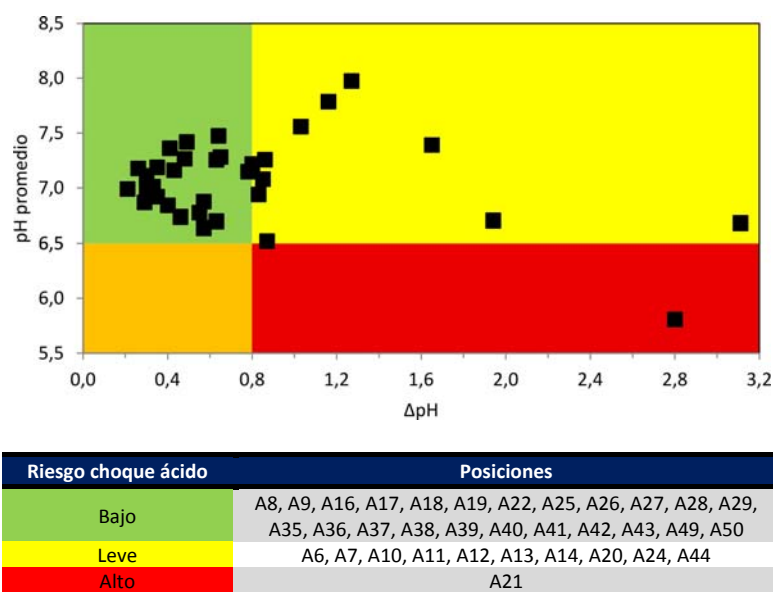


Fig. 86. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el interior del Museo de la AGM. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

La mayoría de las posiciones suponen un riesgo bajo de choque ácido, algunas corresponden al ambiente libre de las salas y otras al interior de vitrinas. En 10 posiciones el riesgo de choque ácido es leve y también se produce tanto en el interior de vitrinas como en el ambiente libre de salas. En todos estos casos de riesgo bajo y leve hay que indicar que más importante que el hecho de estar localizados en las salas o dentro de vitrinas, es la naturaleza de los materiales con que están hechas las vitrinas, que son diferentes entre sí y de distintas épocas, así como la naturaleza de los bienes culturales de las inmediaciones y de su capacidad para absorber gases contaminantes y/o humedad ambiental, lo que determina la formación y concentración de especies ácidas. Asimismo, la proximidad a la puerta de entrada del museo es un factor que afecta la neutralidad de las posiciones (por ejemplo, las posiciones A20, A22 y A24 que presentan riesgo leve de choque ácido). Un caso extremo es el de la posición A21, en el buzón de la puerta de entrada, que supone una zona muy localizada de riesgo alto de choque ácido.

La fig. 87 muestra el nivel de riesgo de choque ácido de las posiciones de exterior de la AGM. Puede observarse que sólo las posiciones situadas en las zonas ajardinadas más alejadas del tráfico rodado (fig. 39) (véase 3.5.6) tienen un riesgo bajo de choque ácido y son recomendables para ubicar bienes culturales en su entorno. El resto de posiciones presentan riesgos leves o altos, como consecuencia de su exposición más o menos directa a las emisiones del tráfico rodado y, por lo tanto, no son adecuadas para la conservación preventiva de los bienes culturales que podrían ubicarse a la intemperie en sus inmediaciones.

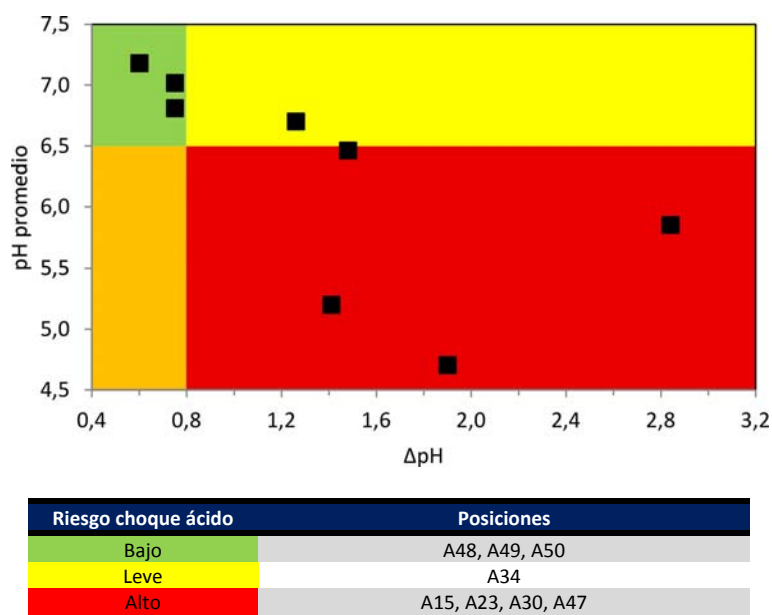


Fig. 87. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el exterior de la AGM. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta

4.7. Biblioteca Histórica de la Academia General Militar (Zaragoza)

En la Biblioteca Histórica de la AGM se llevaron a cabo cuatro evaluaciones ambientales en distintas fechas:

- Evaluación 1: desde noviembre de 2012 hasta febrero de 2013.
- Evaluación 2: en mayo de 2013.
- Evaluación 3: en septiembre de 2013.
- Evaluación 4: en febrero de 2014.

Para la exposición y discusión de los resultados se han realizado tres grupos, atendiendo a las posiciones de los sensores instalados:

- Ambiente libre de las salas de la Biblioteca Histórica de la AGM.
- Interior de librerías.
- Dentro de libros y en contacto con cubiertas de libros.

Las posiciones correspondientes a la evaluación del ambiente libre de las salas, interior de librerías e interior de libros de la Biblioteca Histórica de la AGM se indican en la Tabla 14 (véase 3.5.7).

En la fig. 88 se muestran los valores promedio de pH registrados en el ambiente de las salas de la Biblioteca Histórica.

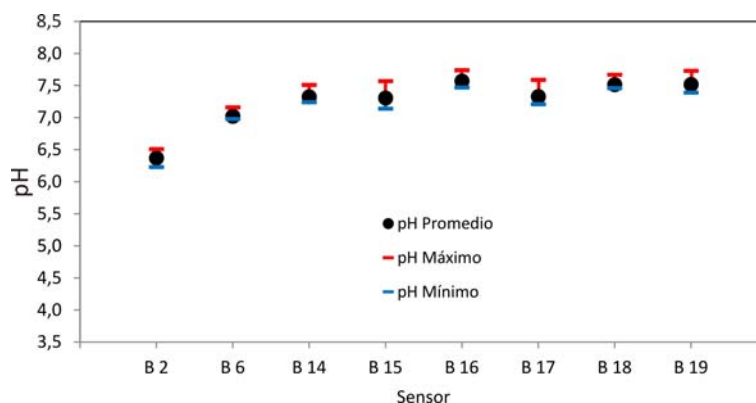


Fig. 88. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior de la Biblioteca Histórica de la AGM.

Excepto la posición B2, que presenta un valor promedio de pH 6,4, en el resto de las posiciones se registraron valores promedio dentro del intervalo de pH 7,0-7,6, prácticamente neutro y adecuado para la conservación preventiva de los bienes culturales. Los valores promedio de pH obtenidos en el entorno de la escalera de caracol que da acceso a la primera planta de la biblioteca (6,4 en la evaluación 1 y 7,3 en la evaluación 2) se diferencian en 0,9 unidades de pH, y tal diferencia podría deberse más a la duración de la evaluación 1 que a un cambio o evolución natural o real del pH ambiental. Esta sospecha se fundamenta en que, como ya se ha indicado en ocasiones anteriores, los sensores expuestos durante períodos muy prolongados pueden experimentar cierto deterioro o degradación, ya que en ellos se ha apreciado una tendencia generalmente hacia valores menores de pH, que podría estar relacionada con una pérdida de su sensibilidad por bloqueo o degradación del dopante activo (Rojo de Clorofenol). Por esta razón y para evitar resultados dudosos se optó por realizar evaluaciones más cortas en el tiempo que garantizaran operar con los sensores dentro de su tiempo de vida o de servicio. Los resultados de la fig. 88 demuestran que todas las posiciones son muy estables frente a los cambios de la acidez ambiental, puesto que en ellas los valores máximos y mínimos de pH son bastante próximos entre sí.

En el interior de las librerías de la Biblioteca Histórica de la AGM se llevaron a cabo medidas durante las cuatro evaluaciones indicadas anteriormente. La fig. 89 presenta los resultados obtenidos de valores promedio de pH registrados en esas cuatro evaluaciones realizadas en el interior de librerías.

Todos los valores promedio de pH de la figura anterior, independientemente de la evaluación a la que pertenezcan, se sitúan en un intervalo esencialmente neutro (6,5-7,2) y aceptable para la conservación preventiva de los libros y documentos que albergan. La única excepción es la posición B1, en el interior de una librería de la sala de la planta baja en el lado opuesto a la puerta de acceso, cuyo valor de pH promedio es 6,4, ligeramente inferior al límite de acidez designado para la correcta conservación de bienes culturales (6,5). En el conjunto de resultados de la fig. 89, los valores máximos y mínimos de pH registrados indican que las posiciones son, en general, estables frente a los cambios de pH; a excepción de la posición B29 (dentro de una librería del piso alto de la biblioteca con orientación Este), que presenta un valor promedio de pH de 6,5, en el límite para la conservación adecuada de los fondos documentales que contiene. En la posición B28, situada en una librería parcialmente abierta

debido a la avería de una de sus puertas, se registró un pH promedio de 7,2, algo más elevado que el del resto de las posiciones de interior de librerías, y que se atribuye al efecto neutralizante del ambiente libre de salas, cuyo pH medio se sitúa alrededor de 7,2. Por último es interesante comentar que los valores promedio de pH que se registraron en el interior de los pupitres de lectura, contruidos en madera, teñida y barnizada, fueron 6,7 y 6,5, algo inferiores a los valores que se obtuvieron en el interior de las librerías. Estos resultados pueden deberse a emisiones residuales de la madera o de las capas de barnices de los pupitres que, por otro lado, permanecen cerrados habitualmente, ya que se conservan como mobiliario de interés histórico de la biblioteca y no se utilizan por los usuarios o visitantes de la biblioteca.

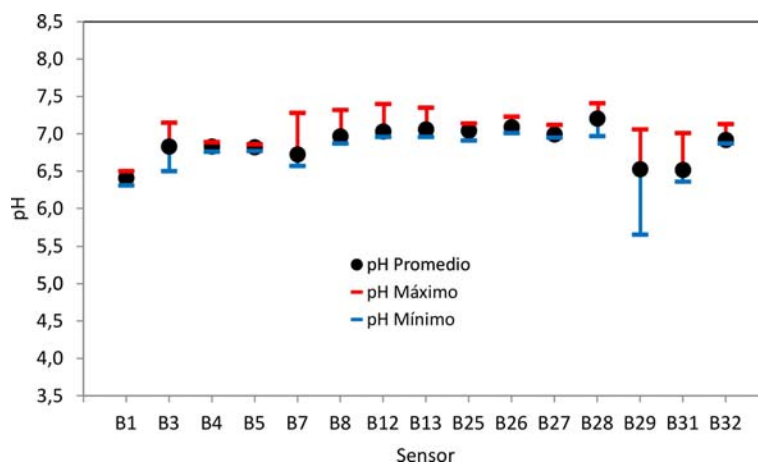


Fig. 89. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior de las librerías de la Biblioteca Histórica de la AGM.

La fig. 90, muestra los resultados de los valores promedio de pH registrados en las evaluaciones 2 y 3, llevadas a cabo dentro de diversos libros representativos y en contacto con cubiertas de libros de la Biblioteca Histórica de la AGM.

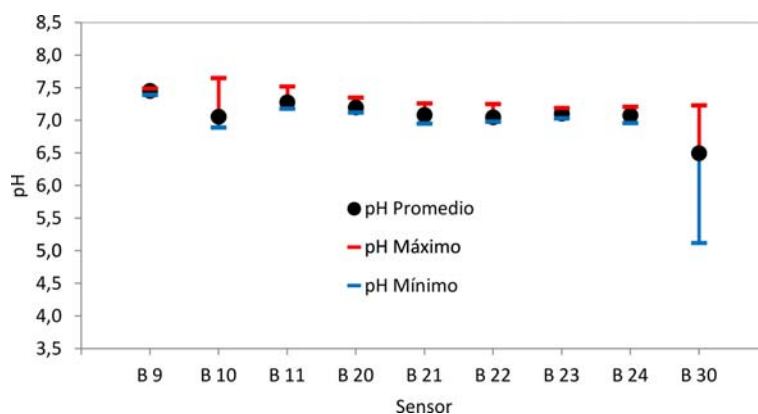


Fig.90. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados dentro de libros y en contacto con cubiertas de libros de la Biblioteca Histórica de la AGM.

Como se puede apreciar en la figura anterior todas las posiciones salvo la posición B30 cuyo valor promedio de pH es 6,5, presentan valores de acidez en el intervalo de pH 7,1-7,5, bastante cercano a la neutralidad y, por tanto, adecuado para la conservación del papel de los libros y de los materiales de las cubiertas y sus ornamentaciones [B23 (pH = 7,1) entre dos libros con cubierta de piel, y B24 (pH = 7,1) entre dos libros con cubierta de pergamino]. La fig.

90, también indica que, excepto en las posiciones B10 y B30, todas las posiciones son muy estables frente a los cambios de acidez. En la posición B10, dentro del libro con tejuelo 52, se observa que el pH promedio registrado es 7,1, muy cerca de la neutralidad teórica. El libro se publicó en 1896 y, a pesar de ser de finales del siglo XIX cuando el papel ya se fabricaba a partir de celulosa y se utilizaban blanqueadores químicos, no se detectaron indicios de emisiones ácidas procedentes del papel. Posiblemente la porosidad de este papel lo hace absorbente de la humedad local dentro del libro. Por su parte, en la posición B30, dentro del libro con tejuelo 277, el sensor se colocó entre una lámina de papel satinado y su hoja protectora de papel cebolla. Ambos tipos de papel son poco absorbentes de la humedad y podría esperarse un entorno para el sensor relativamente más húmedo que para las posiciones dentro de otros libros. Esto determinaría una tendencia mayor a combinarse con contaminantes para formar especies ácidas que hacen disminuir el pH. No obstante el resultado de pH promedio (6,5) no es alarmante, al situarse en el límite para la conservación preventiva adecuada de bienes culturales en general.

La evolución de las respuestas de algunos sensores representativos (B2, B6 y B17) instalados en ambiente de salas de la Biblioteca Histórica de la AGM con el tiempo de exposición se presenta en la fig. 91.

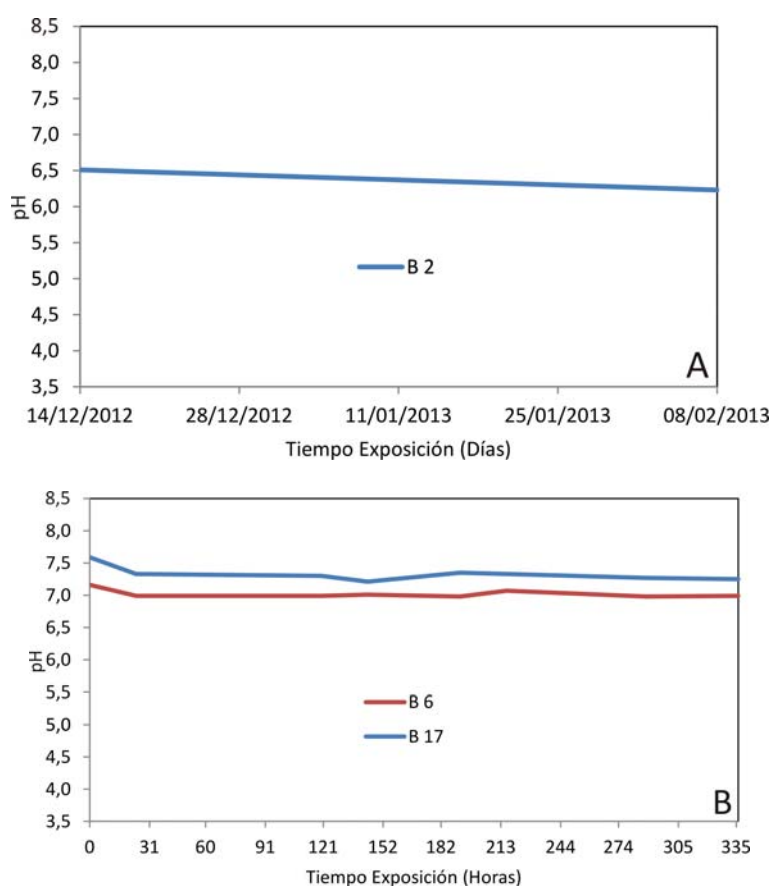


Fig. 91. Evolución del pH ambiental registrado durante el período completo de medida en las posiciones representativas de ambiente libre de sala: A) Posición B2 (4 meses), B) Posición B6 y posición B17 (14 días) de la Biblioteca Histórica de la AGM.

La evolución de la posición B2 durante el período global de medida (4 meses) muestra una ligera tendencia hacia valores de pH más bajos y que puede deberse, como ya se ha indicado, a una degradación parcial de la capa sensible del sensor. Las posiciones B6 y B17, en la planta baja y en la alta de la biblioteca, respectivamente, son muy estables frente a los cambios de pH y además se mantienen en un intervalo de neutralidad.

Respecto a la evolución del pH con el tiempo de exposición en las posiciones representativas B1, B8, B29 y B31, en las que los sensores se colocaron en el interior de librerías, la fig. 92 resume los resultados registrados. Todas las posiciones, independientemente de la duración de la evaluación llevada a cabo y de la posición concreta de la librería, presentan evoluciones del pH ambiental con el tiempo de exposición del sensor muy pequeñas. Por lo tanto se trata de librerías estables respecto a la acidez ambiental, que garantizan la correcta conservación preventiva de los documentos que contienen. Una excepción la constituye la posición B29. Como se puede observar en la fig. 92, el pH de esta posición experimenta una disminución progresiva que se puede explicar por la posible degradación parcial de la capa sensible del sensor.

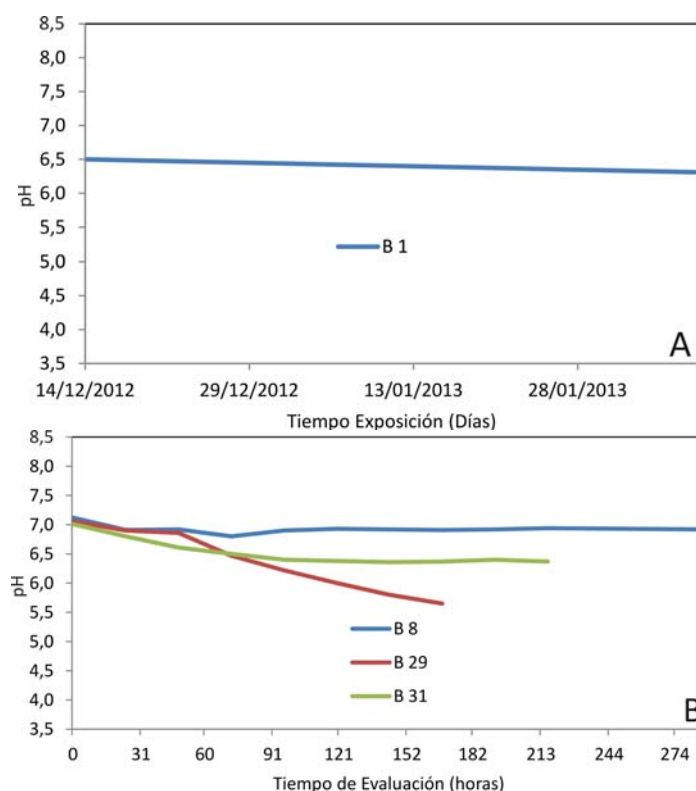


Fig. 92. Evolución del pH ambiental registrado durante el período completo de medida en las posiciones representativas de interior de librerías: A) Posición B1 (4 meses), B) Posición B8 (14 días), posición B29 (7 días) y posición B31 (9 días), de la Biblioteca Histórica de la AGM.

La evolución en función del pH ambiental y del tiempo de exposición en las posiciones representativas dentro de libros y en contacto con cubiertas de libros se recoge en la fig. 93.

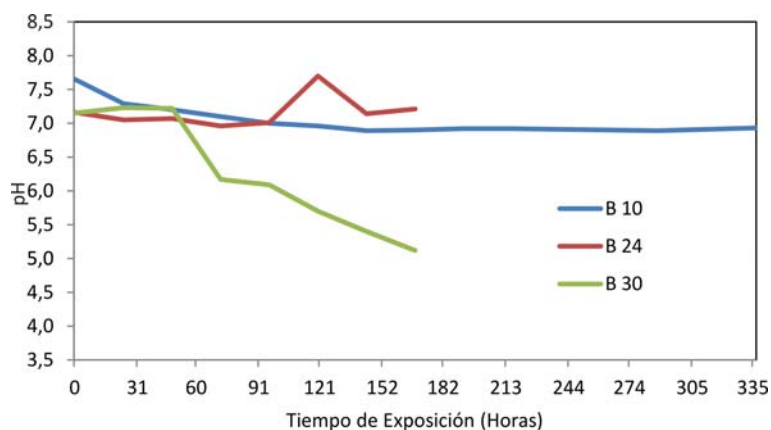


Fig. 93. Evolución del pH ambiental registrado durante el período completo de medida en las posiciones representativas dentro de libros B10 (14 días) y B30 (7 días), y en contacto con cubiertas de libros B24 (7 días) de la Biblioteca Histórica de la AGM.

Como indica la fig. 93, las posiciones dentro de libros (B10 y B30) tienen una evolución del pH distinta, según la naturaleza del papel con el que el sensor está en contacto. Efectivamente, la evolución del pH entre las hojas de papel común (posición B10) es bastante pequeña y, tras una primera disminución del pH, se produce una estabilización del sensor a pH prácticamente neutro. Sin embargo, en el sensor de la posición B30, situado entre una página de papel satinado y otra de papel cebolla, ambos poco absorbentes, el pH disminuye progresivamente hasta valores ácidos próximos a 5,0. Este resultado sugiere que los pH medidos en distintas posiciones de librerías y dentro de libros (esencialmente neutros en la Biblioteca Histórica de la AGM), puede corresponder a la acidez de un ambiente en el que los documentos en papel y los materiales de sus cubiertas y encuadernaciones se han comportado como absorbentes, al menos parciales, de la humedad ambiental. Por otro lado, hay que indicar que los materiales de cubiertas de encuadernaciones, como piel y pergamino (por ejemplo la posición B24), no presentan un comportamiento emisor sino, antes al contrario, probablemente sea similar al del papel, ya que los valores de pH en su inmediaciones y su evolución con el tiempo de exposición de los sensores no son diferentes de los encontrados dentro de libros o en el interior de librerías.

En cuanto al riesgo de choque ácido en las salas de la Biblioteca Histórica de la AGM, la fig. 94 indica que se encuentran en un nivel bajo, lo cual se explica por tratarse de un recinto de acceso restringido que se preserva exclusivamente para investigación y visitas limitadas y con ventilación controlada. Sólo la posición B2, en la escalera de caracol que conecta la planta baja con la alta, mostró un riesgo de choque ácido moderado (pH promedio 6,4), si bien en una segunda evaluación realizada en un tiempo total menos prolongado (posición B14) el resultado fue un riesgo bajo. Por lo tanto, se confirma que el sensor de la posición B2 se degradó parcialmente, y que sus resultados son menos fiables que los que después se obtuvieron con el sensor B14 en la misma posición (pH promedio 7,3).

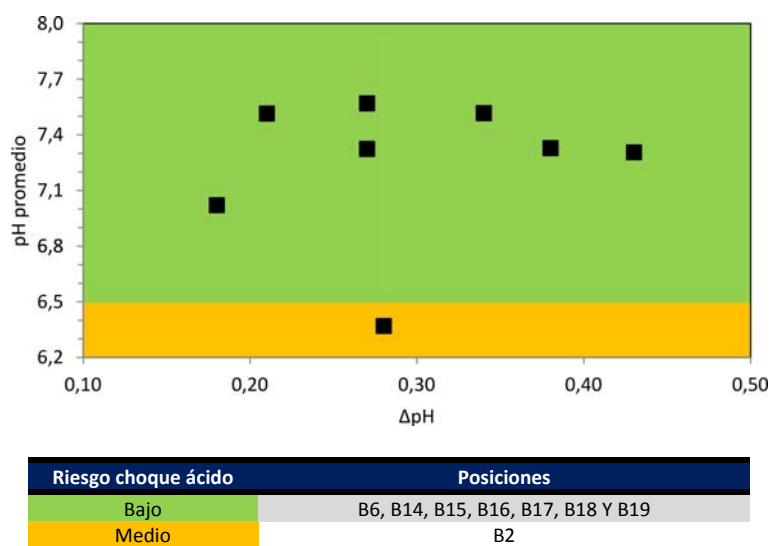


Fig. 94. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el ambiente libre de sala de la Biblioteca Histórica de la AGM. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

La fig. 95 recoge los niveles de riesgo de choque ácido de las posiciones de interior de librerías de la Biblioteca Histórica de la AGM.

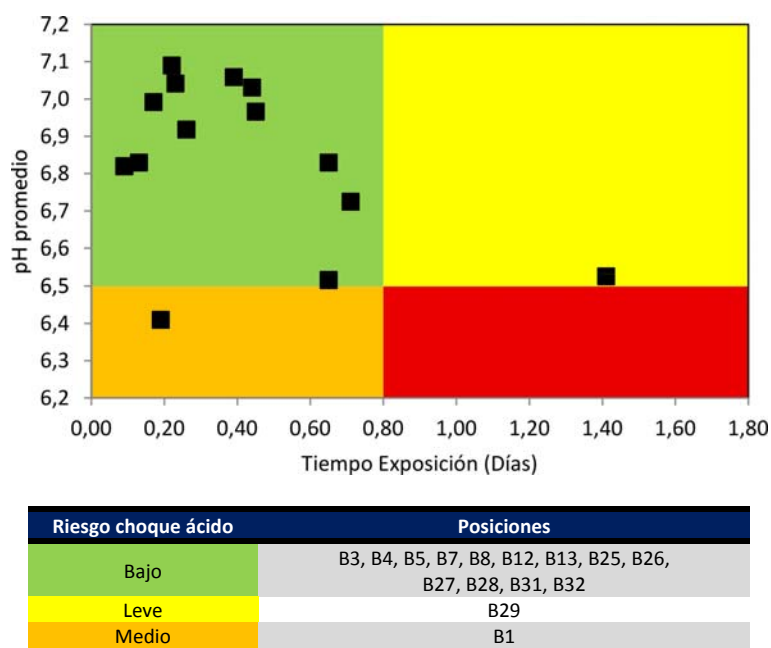


Fig. 95. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en el interior de librerías de la Biblioteca Histórica de la AGM. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

En esta figura se observa que la mayoría de las posiciones de interior de librerías poseen un riesgo de choque ácido bajo, y sólo las posiciones B29 y B1 presentan riesgos leve y moderado, respectivamente. Finalmente el riesgo de choque ácido dentro de los libros se resume en la fig. 96.

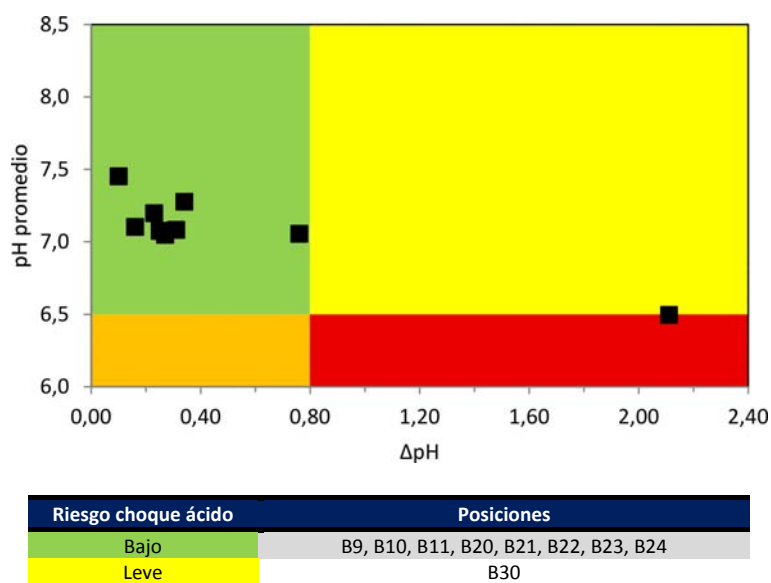


Fig. 96. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición en las cubiertas de los libros o en el interior de los libros de la Biblioteca Histórica de la AGM. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

Salvo el sensor de la posición B30, que presenta un pH de 6,5 y un ΔpH de 2,1, en los límites de lo admisible para la correcta conservación preventiva de los bienes culturales con riesgo leve, las demás posiciones tienen un riesgo de choque ácido bajo.

En conjunto se puede afirmar que en las posiciones de la Biblioteca Histórica de la AGM existen unas condiciones de conservación muy favorables, aunque no se pueda descartar que ello sea debido o se haya facilitado por el hecho de que los materiales de los documentos se hayan comportado como absorbentes de la humedad ambiente y/o de los posibles gases contaminantes.

4.8. Fundación Centro Nacional del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de La Granja (Segovia)

En la Fundación Centro Nacional del Vidrio-Real Fábrica de Cristales (FCNV-RFC), se realizaron dos evaluaciones ambientales en distintas fechas:

- Evaluación 1: desde noviembre de 2011 hasta noviembre de 2012.
- Evaluación 2: en julio de 2013.

Para la exposición de los resultados y su discusión, éstos se han clasificado en tres grupos de acuerdo con las posiciones en las que se instalaron los sensores:

- Interior del Museo Tecnológico del Vidrio y zona de producción de vidrio.
- Interior de la Biblioteca de la FCNV-RFC.
- Exterior de la FCNV-RFC.

Las posiciones seleccionadas en la evaluación del interior del Museo Tecnológico del Vidrio se recogen en la tabla 15 (véase 3.5.8).

En la fig. 97 se muestran los resultados promedio de pH registrados en el interior del Museo de la FCNV-RFC y de su zona de producción de vidrio. Se puede observar que en todas las posiciones del Museo, independientemente de su ubicación de salas más o menos espaciosas o de la naturaleza de los bienes culturales que contienen, los valores promedio de pH son esencialmente neutros (en el intervalo 7,2-7,8) y, por lo tanto, indican un ambiente apropiado para la correcta conservación preventiva de los bienes culturales. Los resultados obtenidos en la evaluación 1 y 2 para las mismas o parecidas posiciones son coherentes y confirman el carácter neutro de sus respectivos ambientes. En cuanto a las posiciones en la zona de producción de vidrio, los resultados se encuentran en el intervalo de pH 6,4-6,9. El área más neutra (pH = 6,9) corresponde a las inmediaciones del horno de fusión, donde la temperatura es elevada (alrededor de 45°C) y la humedad relativa es muy baja, por lo que la combinación de los gases contaminantes con la humedad para formar especies ácidas no está favorecida. En la parte trasera del horno, relativamente cerca de las conducciones de combustible (gas natural), el valor promedio de pH es 6,5, que puede explicarse por su temperatura más baja respecto a la zona próxima a la boca del horno y por la cercanía de posibles contaminantes gaseosos. En el área del arca de recocido y sus inmediaciones los valores promedio de pH fueron levemente ácidos (6,4 y 6,6). Esta zona está situada a continuación del horno de fusión y su temperatura es menor, aunque está en el mismo recinto de producción de vidrio.

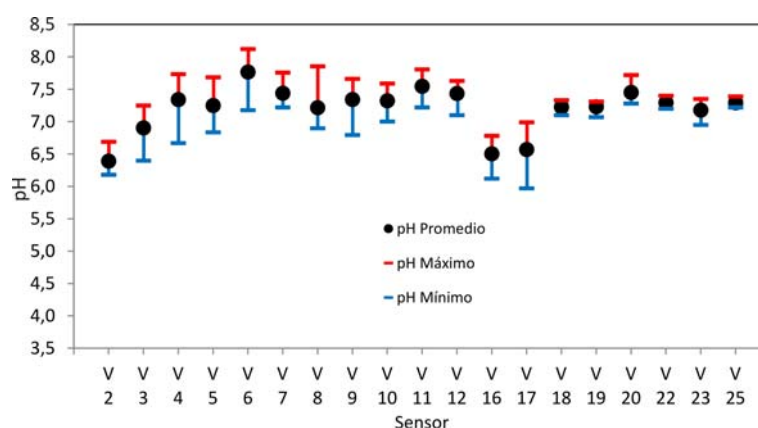


Fig. 97. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior del Museo y zona de producción de vidrio de la FCNV-RFC.

Como en casos anteriores, en la fig. 97 se puede comprobar que, en general, los resultados obtenidos en la evaluación 1 presentan valores máximos y mínimos de pH más diferentes entre sí que en el caso de la evaluación 2. Este hecho probablemente se debe a la degradación parcial de la capa sensible de los sensores por meteorización progresiva, como ya se ha argumentado anteriormente, y que viene favorecido por la prolongada exposición de los mismos 13 meses.

En la fig. 98 se muestran los resultados promedio de pH registrados en la Biblioteca de la FCNV-RFC. Todas las posiciones de la biblioteca, tanto en el ambiente libre de sala como en el

interior de librerías o estanterías y en el interior de libros representativos de diferentes épocas, presentan valores promedio de pH neutros (en el intervalo 6,7-7,4). Además puede observarse en la fig. 98 que las posiciones muestran una estabilidad considerable frente a los cambios de pH ambiental. Sólo la posición V14 presenta valores máximos y mínimos de pH algo más diferentes. El valor promedio de pH más bajo (6,7) corresponde al registrado dentro de un libro de 1907, mientras que los resultados en otros libros más antiguos es neutro: 7,0 dentro de un libro de 1757 y 7,2 dentro del libro de 1873. Esto puede explicarse por las características emisiones ácidas del papel fabricado por los procedimientos industriales modernos.

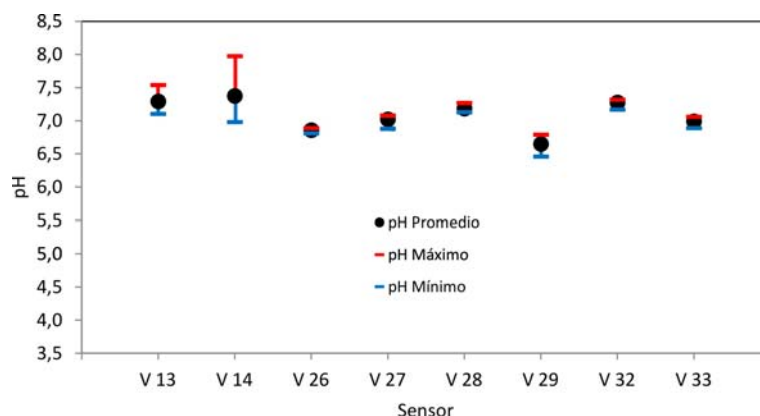


Fig. 98. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en la Biblioteca de la FCNV-RFC.

Los valores promedio de pH de las posiciones de exterior de la FCNV-RC se recogen en la fig. 99. Todos los resultados de pH ambiental registrado en las diferentes posiciones de exterior de la FCNV-RFC se encuentran en el intervalo ácido 4,9-6,4. Asimismo, las diferencias entre los valores máximos y mínimos de pH son muy grandes y ponen de manifiesto la inestabilidad frente a la acidez de las posiciones estudiadas. Los resultados registrados en posiciones iguales o equivalentes en las evaluaciones 1 y 2 confirman que, en las fachadas del edificio por donde circula tráfico rodado, el pH ambiental es menor que 6,0, y que en los grandes patios interiores la calidad del aire es muy similar. Sólo en el patio pequeño al que dan las ventanas del pasillo de entrada a la biblioteca (posición V21) presenta un pH algo más alto (6,4).

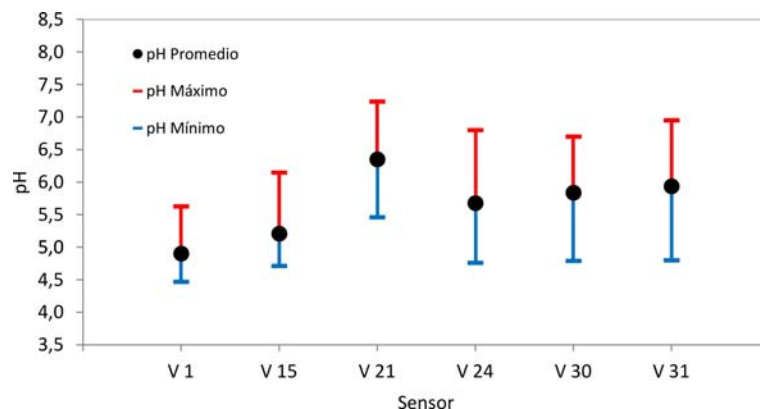


Fig. 99. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el exterior de la FCNV-RFC.

La evolución con el tiempo de exposición de las respuestas de los sensores de las posiciones de interior de la FCNV-RFC (evaluación 1, Museo Tecnológico del Vidrio y zona de producción de vidrio) se muestra en la fig. 100. En esta figura puede apreciarse que la evolución del pH ambiental en la posición V3 en las inmediaciones del horno de fusión de vidrio oscila en el intervalo 6,5-7,0, no observándose una tendencia clara ni hacia pH mayores o menores de ese intervalo. Sin embargo, en la posición V8 de un expositor del museo si aparece una tendencia creciente en el pH, aunque dentro de los márgenes considerados neutros para la conservación preventiva de los bienes culturales. En cualquier caso no puede descartarse que esta tendencia esté relacionada con cierta degradación o envejecimiento de la capa sensible del sensor durante una evaluación tan prolongada en el tiempo, como la que se llevó a cabo en la posición V8 (13 meses).

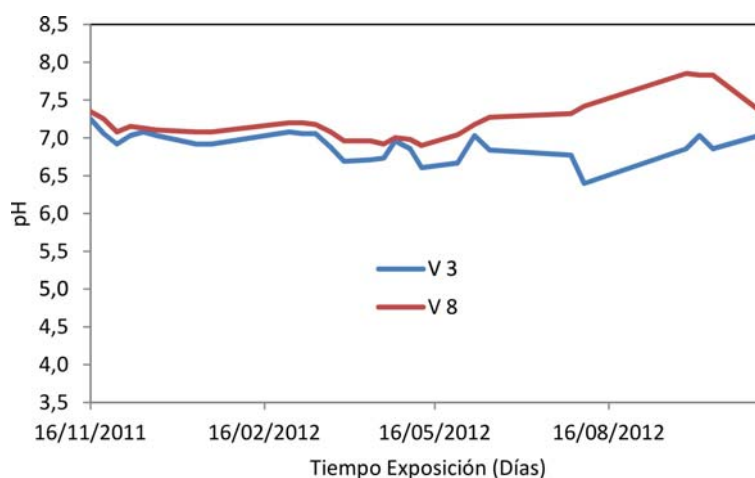


Fig. 100. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida (13 meses) en las posiciones representativas de interior V3 y V8 de la FCNV-RFC.

En cuanto a la evolución del pH de las posiciones representativas V16 y V23 de la evaluación 2, realizada en julio de 2013, en las posiciones de interior del museo y zona de producción de vidrio de la FCNC-RFC, la fig. 101 presenta los resultados correspondientes.

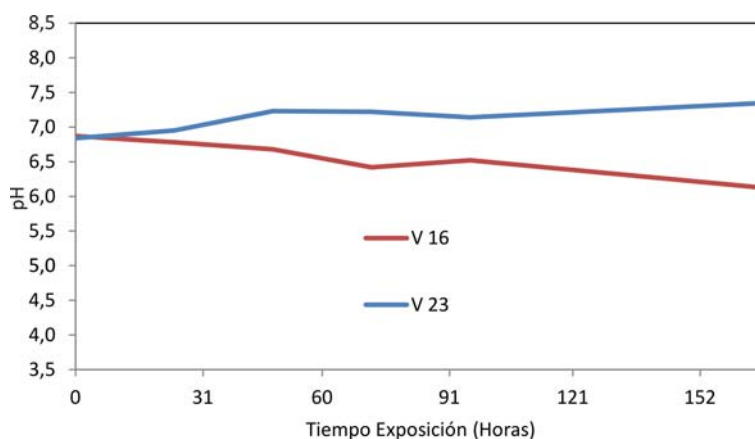


Fig. 101. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida (7 días) en las posiciones representativas de interior V16 y V23 de la FCNV-RFC.

La posición V16 situada en la parte trasera del horno de fusión de vidrio muestra una tendencia decreciente de pH, pero dentro de un intervalo de pH no demasiado diferente del

intervalo de variación de la evolución de la posición V3 (también cerca del horno de fusión de vidrio) en la fig. 100. Por tanto, se puede considerar que ambos resultados son coherentes y que dan una idea veraz del ambiente de las inmediaciones de dicho horno. La evolución del pH en la posición V23 (fig. 101) es característica de una zona estable frente a los cambios de acidez, y también es muy similar a la situación de las otras posiciones de interior del museo, de modo que se puede afirmar que las condiciones de conservación preventiva de bienes culturales son adecuadas.

La fig. 102 resume la evolución del pH en las posiciones representativas de interior V13, V29 y V33 de la Biblioteca de la FCNV-RFC.

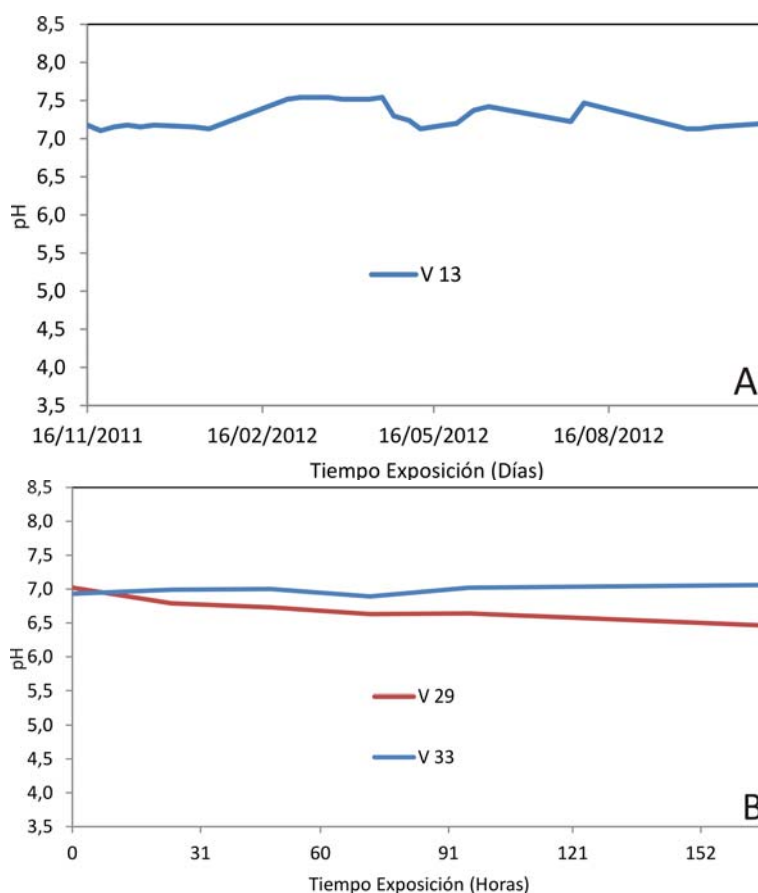


Fig. 102. Evolución del pH ambiental registrado durante el periodo de medida en las posiciones representativas: A) V13 y B) V29 y V33 del interior de la Biblioteca de la FCNV-RFC.

En el ambiente libre de la biblioteca (posiciones V13 y V33) la evolución del pH es similar, si bien los datos de la posición V13, aún siendo un ambiente neutro, están por encima de los de la posición V33. En cualquier caso los resultados demuestran que el ambiente en la biblioteca es adecuado para la conservación preventiva de bienes culturales. En cuanto a la evolución en la posición V29 (entre las páginas de un libro de 1907), se aprecia una tendencia decreciente del pH a lo largo del período total de evaluación. Como dicha evaluación se llevó a cabo durante una semana aproximadamente, no cabe esperar que la capa sensible del sensor se pueda degradar en tan corto espacio de tiempo. Por lo tanto, puede asumirse que la tendencia decreciente del pH en el interior del libro se debe realmente a una sensibilización producida por las emisiones residuales de carácter ácido del papel. Como ya se ha indicado, se

trata de un fenómeno frecuente en los libros del siglo XIX (a partir de 1830, aproximadamente) y primera mitad del siglo XX.

Respecto a la evolución del pH en las posiciones de exterior de la FCNV-RFC, en la fig. 103 se representan las correspondientes a las posiciones representativas V15, V21 y V31.

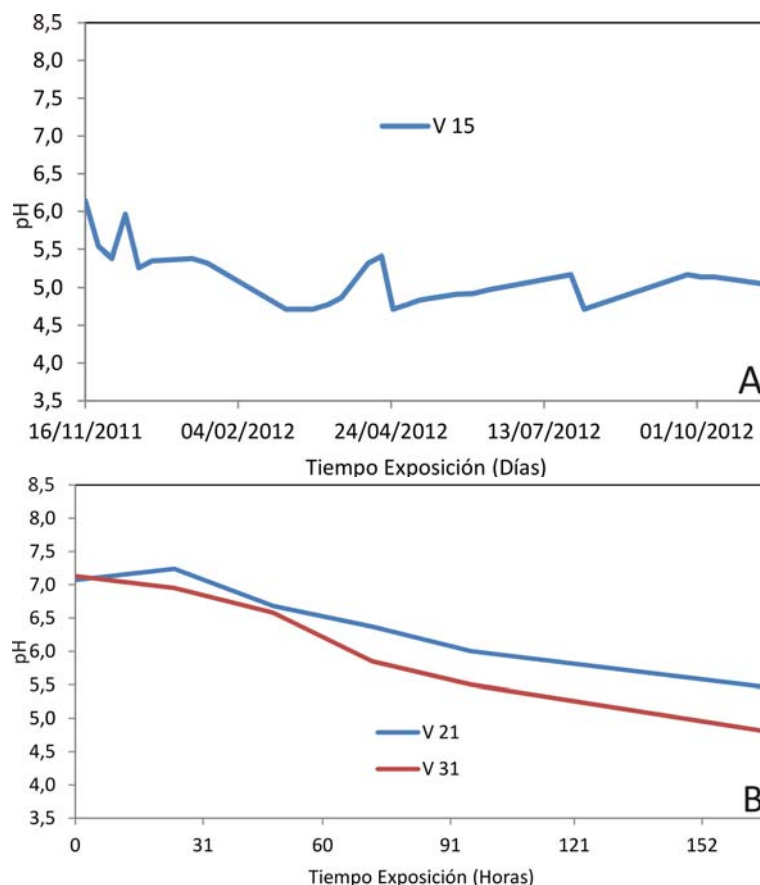


Fig. 103. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida en las posiciones representativas V15, V21 y V31 del exterior de la FCNV-RFC.

La evolución de la posición V15 en la fachada de la biblioteca da idea de la acidez exterior en una calle con tráfico rodado, con oscilaciones debidas a la intensidad de dicho tráfico y a los cambios estacionales, aunque no se puede descartar una degradación parcial de la capa sensible del sensor a lo largo del período total de evaluación (13 meses). Por otro lado, la evolución de las posiciones V21 y V31, en las que se realizó la evaluación 2 (una semana), son semejantes en cuanto a un hábito monótono decreciente y coherente con que los valores sean más ácidos para la posición V31, situada en la fachada principal de la FCNV-RFC con tráfico rodado, que para la posición V21 donde la incidencia de contaminantes es menor por tratarse de un patio relativamente pequeño del edificio. En ambas posiciones no se sospecha la posible degradación del sensor por meteorización o envejecimiento, ya que el tiempo de evaluación fue de 7 días.

El riesgo de choque ácido en las posiciones estudiadas del Museo Tecnológico del Vidrio se sitúa entre las zonas de riesgo bajo y leve, según se aprecia en la fig. 104. Solamente las posiciones V2 y V16 se encuentran en la zona de riesgo moderado. Ambas posiciones pertenecen a la zona de producción de vidrio, donde las condiciones ambientales están

influenciadas por los hornos de fusión y de recocido, las altas temperaturas, bajas humedades y, posiblemente, una concentración residual de gases contaminantes producto de la combustión.

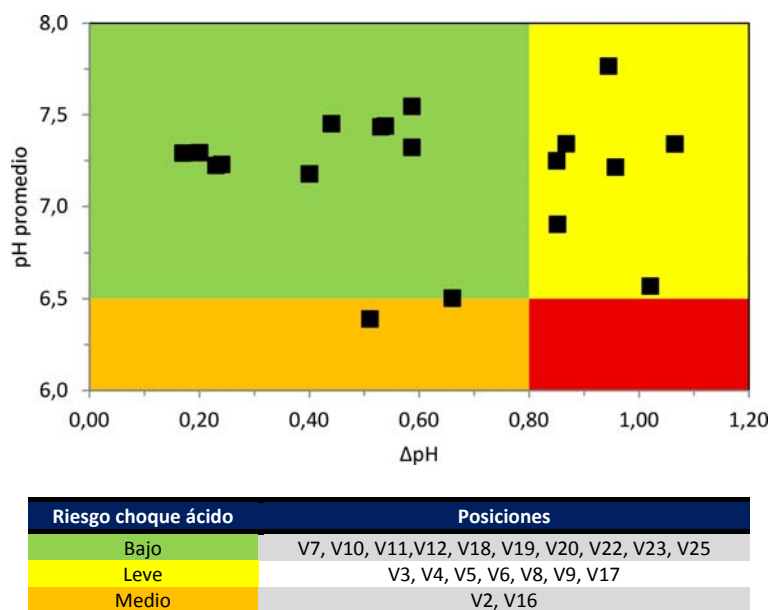


Fig. 104. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en el Museo Tecnológico del vidrio de la FCNV-RFC. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

Las posiciones que muestran un riesgo de choque ácido leve son en su mayoría del grupo seleccionado para la evaluación 1, que se llevó a cabo durante 13 meses. Este resultado era esperable, ya que a lo largo de una evolución prolongada en el tiempo es más probable detectar cambios de pH ambiental, y, por otro lado, no se puede descartar una cierta degradación de la capa sensible de los sensores, que diera lugar a variaciones de su coloración no atribuibles directamente a los cambios ambientales.

En la fig. 105 se presenta el riesgo de choque ácido en las posiciones seleccionadas de la biblioteca de la FCNV-RFC. Salvo en la posición V14 en la que el riesgo de choque ácido es leve, el resto de las posiciones presentan un riesgo bajo, por lo que las condiciones ambientales de la biblioteca se consideran adecuadas para la conservación preventiva de los documentos que alberga.

Sin embargo, el riesgo de choque ácido en las posiciones de exterior de la FCNV-RFC es alto, según muestra en la fig. 106. Se puede comprobar que los resultados obtenidos en las dos evaluaciones llevadas a cabo son coherentes, y en ambos casos los pH detectados están por debajo de 6,5 y con valores de ΔpH bastante elevados. Estos datos indican que una ventilación no controlada con el aire del exterior puede ser perjudicial para la conservación de los bienes culturales del museo y biblioteca de la FCNV-RFC.

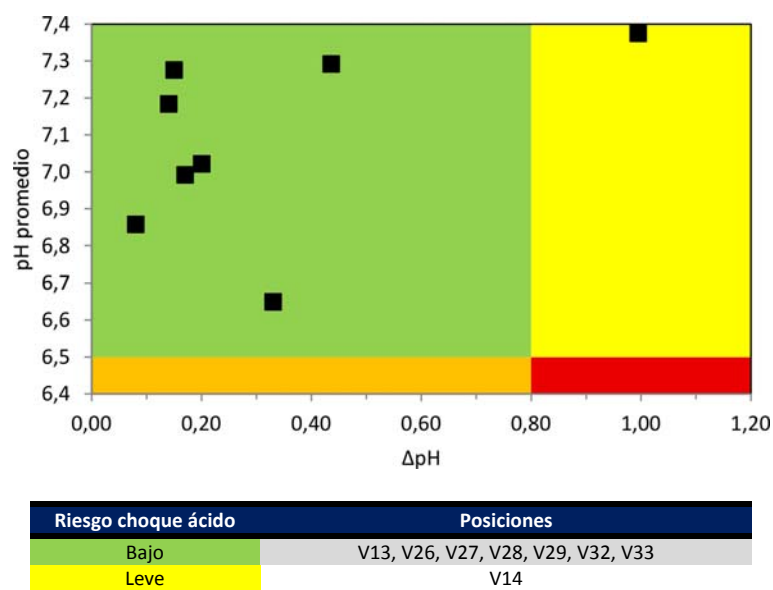


Fig. 105. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en la biblioteca de la FCNV-RFC. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

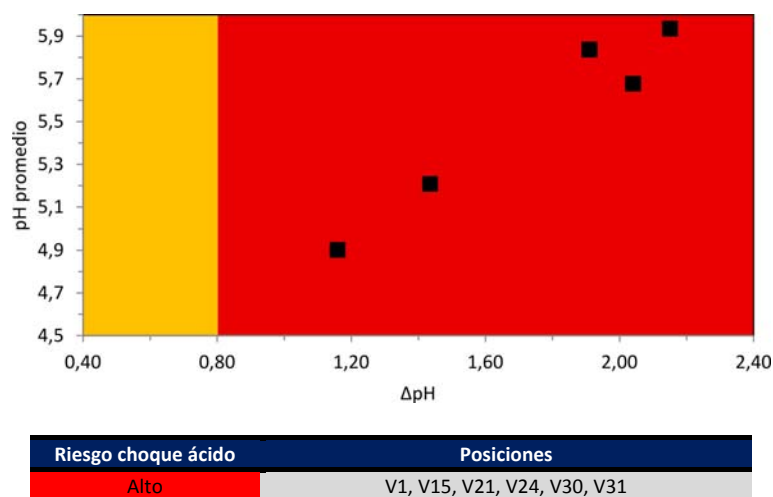


Fig. 106. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en el exterior de la FCNV-RFC. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

4.9. Museo Naval (Madrid)

En el Museo Naval se llevaron a cabo tres evaluaciones ambientales en junio y diciembre de 2013 y en julio de 2014 utilizando la misma metodología (tabla 16) (véase 3.5.9). Invariablemente los sensores se instalaron en diversas posiciones en ambiente libre de salas, dentro de vitrinas y en otras posiciones de exterior.

Los resultados se exponen agrupados del siguiente modo:

- Interior del museo y ambiente de salas.
- Dentro de vitrinas.
- Exterior del museo.

La fig. 107 recoge los valores promedio de pH registrados en las posiciones de interior (ambiente libre de salas) del Museo Naval.

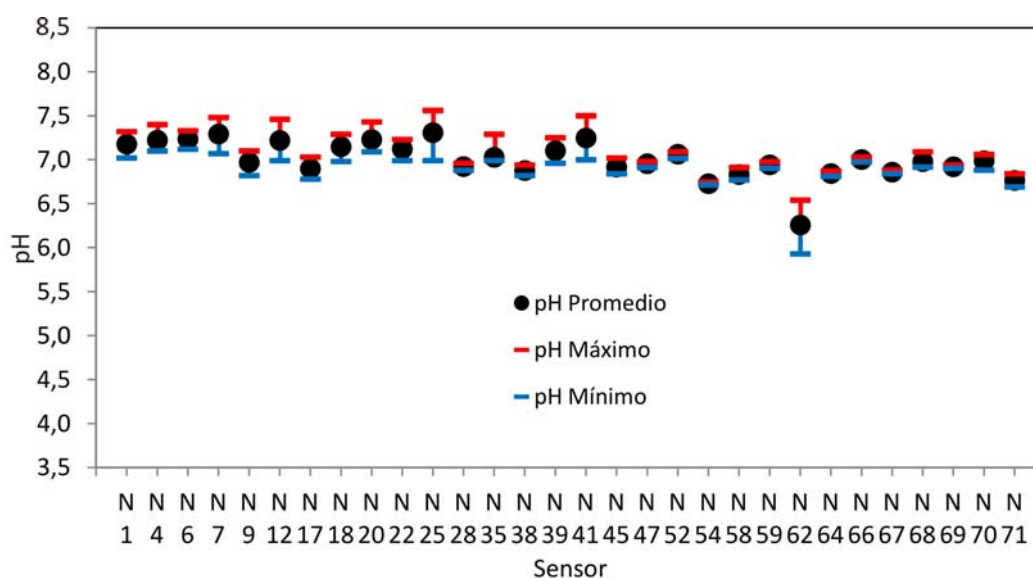


Fig. 107. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el interior del Museo Naval.

Estos resultados de pH se encuentran en el intervalo 6,7-7,3, esencialmente neutro y, por tanto, adecuado para la correcta conservación preventiva de los bienes culturales. Sólo la posición (N62) en la que el sensor se colocó muy cerca de una gran canoa de madera el pH fue de 6,3, lo que se atribuye a emisiones ácidas de la madera. Es interesante el resultado obtenido en todas las posiciones seleccionadas en ambiente de salas de la zona de exposiciones temporales del museo (posiciones N66, N67, N68 y N69). Durante la evaluación llevada a cabo en julio de 2014, la exposición temporal estuvo dedicada al tema “El último viaje de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes. La razón frente al expolio”. No se tuvo acceso al interior de las vitrinas por razones de seguridad del Museo Naval y de los responsables de los bienes culturales expuestos. Los valores promedio de pH registrados se encuentran en el intervalo 6,9-7,0 y representan un ambiente prácticamente neutro y adecuado para la conservación preventiva de los bienes culturales que se sitúan fuera de las vitrinas y, en última instancia, para el ambiente que se puede esperar dentro de las vitrinas, ya que no están herméticamente cerradas. Lo mismo se puede decir para las posiciones estudiadas del depósito de fondos del museo (posiciones N70 y N71), cuyos valores promedio de pH son esencialmente neutros.

En todas las posiciones de interior (ambiente de salas) las diferencias entre los valores de pH máximos y mínimos fueron pequeñas. Se trata pues de zonas estables frente a los cambios de pH y puede decirse que, en general, todo el ambiente del interior del museo es

neutro y favorable para la conservación de sus fondos. A pesar de que el museo no cuenta con sistemas automáticos de control ambiental, el control manual de la ventilación natural que se realiza supone una estrategia adecuada para el mantenimiento de la calidad del aire.

Para la evaluación de los ambientes dentro de las vitrinas del Museo Naval se instalaron 10 sensores en la evaluación de junio de 2013, 15 en diciembre de 2013 y 11 en julio de 2014 (tabla 16).

En la fig. 108 se muestran los valores promedio de pH registrados dentro de diversas vitrinas del museo que contienen una gran variedad de objetos y materiales.

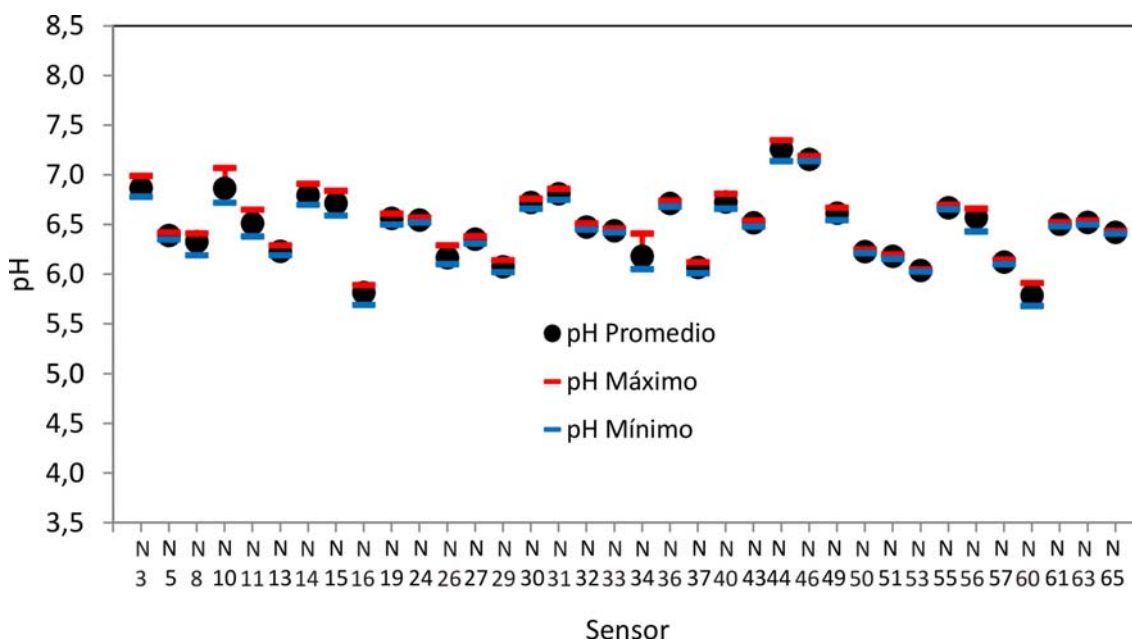


Fig. 108. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados dentro de vitrinas del Museo Naval.

De las 36 posiciones (algunas son las mismas, que se evaluaron sucesivamente para estudiar su evolución o el impacto de algunas medidas correctoras por parte de los restauradores y conservadores del museo), 19 presentan valores de pH en el intervalo esencialmente neutro de 6,5-7,3, y 17 en el intervalo de pH 5,8-6,5 que se considera un ambiente ácido. Entre las posiciones dentro de vitrinas con ambiente ácido hay que destacar las posiciones siguientes: N16, N37 y N60, vitrina con una colección de armas (pH = 5,8; 6,1 y 6,8, respectivamente); N8, N29 y N53, vitrinas con diversos materiales metálicos rescatados de la Nao San Diego (pH = 6,3; 6,1 y 6,0, respectivamente); y N13, N34 y N57, vitrina con un fusil con costra calcárea rescatado de la batalla de Trafalgar (pH = 6,2; 6,2 y 6,1, respectivamente).

Las posiciones N29 y N53 (ambas en la misma vitrina en las evaluaciones de diciembre de 2013 y julio de 2014, respectivamente) corresponden a una vitrina que contiene diversos materiales y objetos, particularmente metales que muestran distinto grado de corrosión o depósitos en su superficie. Este es el caso de un contenedor fabricado en polimetilmetacrilato con un gran número de balas de plomo que aparecen cubiertas por depósitos blancos. Las balas de plomo, que fueron rescatadas de la Nao San Diego hundido en 1600 en el puerto de Cavite (Manila, Islas Filipinas), se limpiaron y se recubrieron con un barniz comercial a base de

resinas acrílicas con aditivos antioxidantes y disolventes orgánicos (tolueno y etanol). Después de este tratamiento de restauración, las balas se introdujeron en el contenedor de polimetilmetacrilato mencionado y se expusieron en la vitrina del museo. Los depósitos blancos aparecieron en repetidas ocasiones (fig. 109 A) y cada vez se repitió el tratamiento de restauración que se ha indicado. Una vez realizada la evaluación ambiental del pH en el interior de esa vitrina y ante el resultado ácido que se obtuvo, se realizó un experimento en el laboratorio para aclarar el origen de los depósitos blancos en la superficie de las balas de plomo y analizar su relación con el pH ácido dentro de la vitrina.

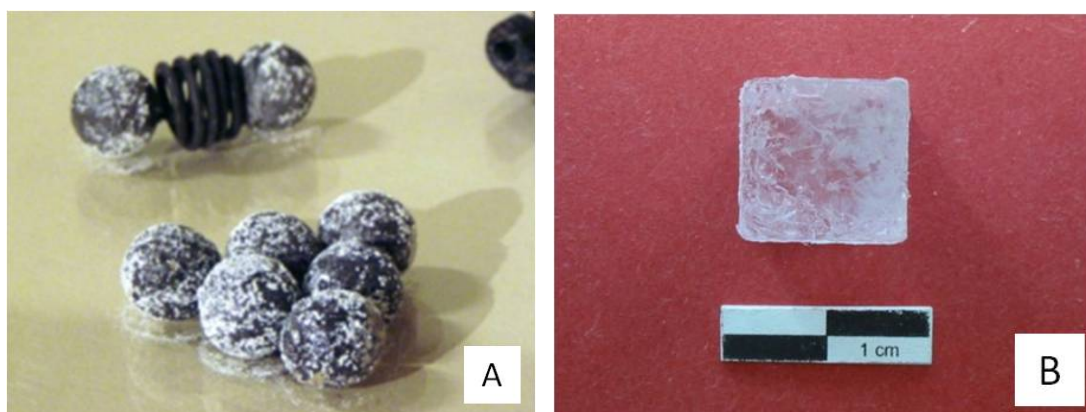


Fig. 109. A) Balas de plomo rescatadas de la Nao San Diego (1600) con depósitos blancos formados tras su tratamiento de limpieza y restauración. B) Fragmento de polimetilmetacrilato atacado durante el ensayo en el laboratorio. Escala en centímetros.

El experimento consistió en introducir en un recipiente cerrado un sensor en estado de neutralidad y un fragmento de polimetilmetacrilato en presencia del barniz usado en el museo para la protección de las balas de plomo (*Incral*). Pasadas 48-72 horas se observó la degradación del polimetilmetacrilato (fig. 109 B) y un cambio en el color del sensor que indicaba un medio ácido. Además se realizó un análisis por difracción de rayos X de los depósitos blancos de la superficie de las balas de plomo y se detectó formiato de plomo (fig. 110). Este resultado indicó que se produce un efecto sinérgico entre el barniz, teóricamente protector, y las emisiones del polimetilmetacrilato favorecidas por los disolventes orgánicos del barniz, produciéndose ácido fórmico que corroe la superficie de las balas de plomo en las que se deposita formiato de plomo. De este modo la determinación del pH dentro de la vitrina del museo alertó de un ambiente ácido y, asimismo, la utilización de sensores en el experimento de laboratorio demostró la versatilidad del uso de los mismos a la hora de investigar el origen de los problemas de restauración y/o conservación preventiva de bienes culturales. Los restauradores y conservadores del Museo Naval tuvieron en cuenta estos resultados a la hora de introducir medidas correctoras para mejorar la conservación integral de los objetos metálicos sensibles expuestos en vitrinas.

Los pH ácidos registrados en las posiciones N16, N37 y N60, todas de una vitrina que contiene una colección de armas, puede explicarse, lo mismo que en el caso de las balas de plomo de la Nao San Diego, por la combinación de efectos entre diversos materiales que se exhiben conjuntamente en la misma vitrina.

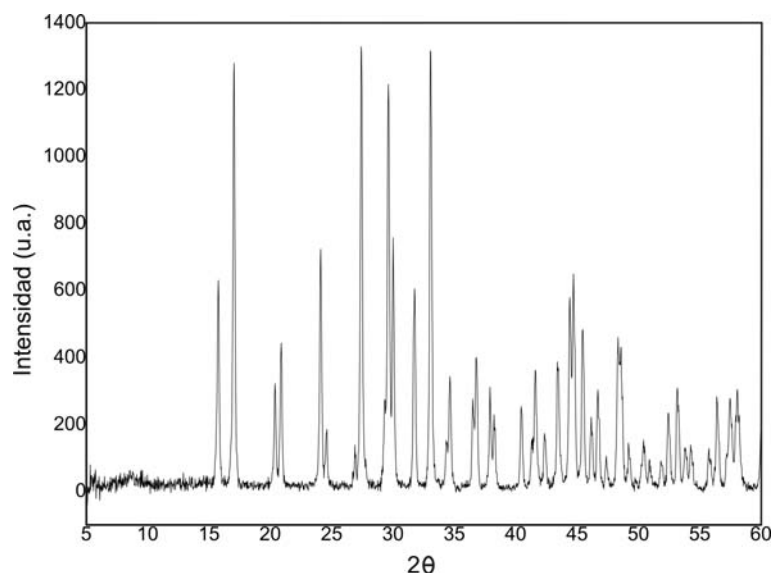


Fig. 110. Difractograma de rayos X de los depósitos blancos (formiato de plomo) formados en la superficie de las balas de plomo procedentes de la Nao San Diego.



Fig. 111. Vitrina del Museo Naval que contiene un fusil rescatado de la batalla de Trafalgar.

Respecto a la vitrina que contiene un fusil con gruesa costra calcárea rescatado de la batalla de Trafalgar (fig. 111), los resultados de los sensores en las posiciones N13, N34 y N57, instalados en cada una de las tres evaluaciones que se realizaron en el Museo Naval, demuestran la existencia de un ambiente ácido (pH alrededor de 6,2). Los resultados de difracción de rayos X de las costras de corrosión detectaron cloruro y sulfuro de cobre (I) (fig. 112), por lo que se puede deducir que los tratamientos de decloruración que se llevaron a cabo en este objeto, previos a su exposición en el museo, no fueron completos o suficientes y que aún quedan productos de la corrosión inducida por el agua marina en los elementos de cobre del fusil.

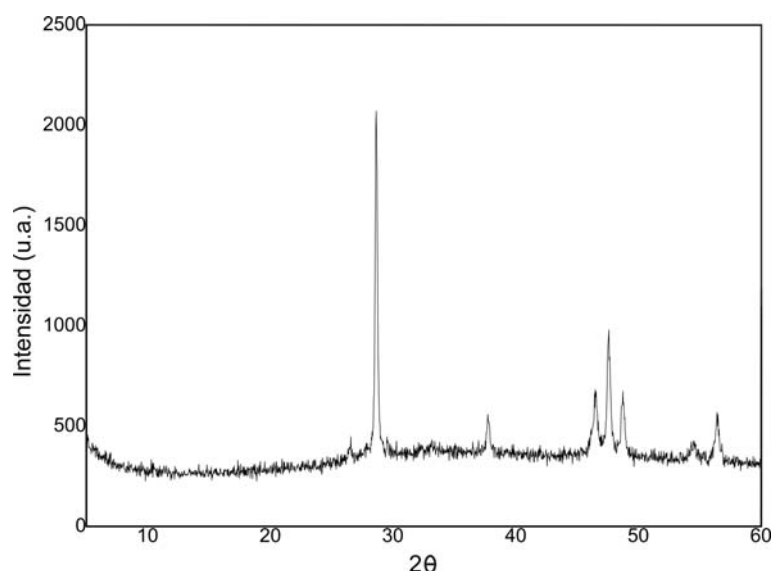


Fig. 112. Difractograma de rayos X de la costra de corrosión (CuCl y Cu_2S) del fusil procedente de la batalla de Trafalgar.

Es interesante señalar que los resultados obtenidos en una misma vitrina en las tres evaluaciones que se llevaron a cabo fueron coherentes. Por ejemplo, en las posiciones N16, N37 y N60, dentro de una vitrina que contiene una colección de armas, los pH detectados variaron menos de 0,2 unidades de la escala de pH. En las posiciones N8, N29 y N53, dentro de una vitrina que contiene materiales metálicos y objetos rescatados de la Nao San Diego, los pH también variaron alrededor de 0,2 unidades de la escala de pH. En el interior de vitrinas que contienen modelos de barcos contruidos en madera se registró frecuentemente un ambiente ácido. Por ejemplo, en las posiciones N5, N27 y N51 los pH registrados fueron 6,4; 6,4 y 6,2, respectivamente. Es conocido que muchas maderas, especialmente las maderas nobles con los que solía fabricar vitrinas de calidad y las maderas de coníferas, emiten ácido fórmico y/o ácido acético, entre otras sustancias químicas, debido a la hidroxilación de los grupos acetilo de la hemicelulosa de la madera.

Los resultados promedio de pH registrados en la vitrina de la Carta de Juan de la Cosa corresponden al cajón inferior de dicha vitrina, ya que el espacio donde se sitúa la carta no es accesible. Hay que señalar que la Carta de Juan de la Cosa (año 1500) es el bien cultural más valioso del Museo Naval. Los valores de pH promedio registrados oscilaron entre 6, 7 y 6,8, próximos a la neutralidad o, al menos, aceptable para la conservación de tan preciado objeto de interés patrimonial. Con el fin de precisar algo más la acidez en el interior del tipo de vitrinas como en la que se conserva la Carta de Juan de la Cosa, se instaló un sensor dentro de otra vitrina de las mismas características y situada al lado (posición N11). El resultado de pH promedio en la posición N11 fue ligeramente más ácido (6,5), aunque aún se encuentra dentro del límite admisible para la correcta conservación de los bienes culturales. Probablemente el pH ambiental en las inmediaciones de la Carta de Juan de la Cosa sea intermedio entre los valores detectados en las posiciones N10 y N11, alrededor de 6,6.

En cuanto a las diferencias entre los valores máximos y mínimos de pH registrados en las posiciones dentro de vitrinas del Museo Naval, todos ellos difieren en menos de 0,8, que es el límite fijado para considerar estable una zona frente a los cambios de acidez.

La fig. 113 presenta los resultados promedio de pH para las posiciones de exterior del Museo Naval.

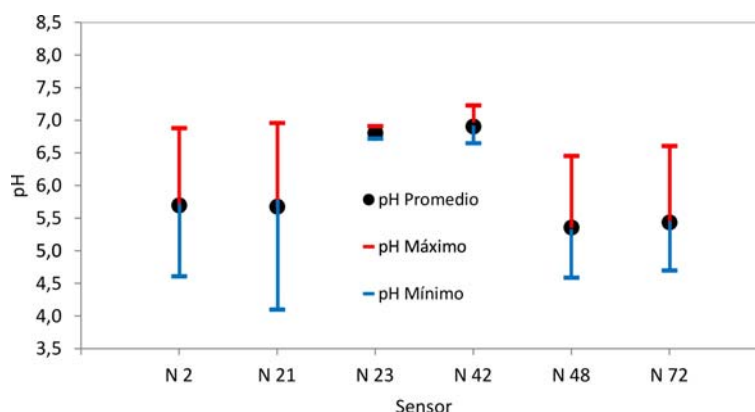


Fig. 113. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en el exterior del Museo Naval.

Puede observarse que los valores promedio de pH registrados en junio de 2013 y julio 2014 son sensiblemente ácidos (en el intervalo de 5,4-5,7), mientras que los correspondientes a diciembre de 2013 son más próximos a la neutralidad (6,8 y 6,9). Sin embargo, no se han apreciado diferencias notables entre los valores registrados en la fachada del Paseo del Prado y la de la Calle Juan de Mena, lo que indica que el nivel de contaminación en ambas vías públicas, muy próximas a la plaza de Cibeles de Madrid, es la misma o muy semejante. Estos resultados eran de esperar teniendo en cuenta la zona urbana donde se sitúa el Museo Naval en el corazón de la capital con intenso tráfico rodado. Evidentemente, los resultados indican la necesidad de evitar o controlar la ventilación natural con aire del exterior no acondicionado o filtrado.

Respecto a los resultados de pH prácticamente neutros registrados en la evaluación que se realizó en diciembre de 2013, se puede explicar que durante dicha evaluación la humedad relativa fue muy baja y no se produjeron precipitaciones de ningún tipo. Según la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), las precipitaciones más próximas al período de evaluación se registraron un mes y medio antes, y no se volvieron a registrar hasta una semana después de la evaluación con sensores. Aunque la presencia de contaminantes gaseosos en la zona del Museo Naval es considerable, la ausencia de humedad en la atmósfera previene la formación de especies ácidas y, por lo tanto, su detección por medio de los sensores de pH ambiental.

Las diferencias entre los valores máximos y mínimos de pH registrados en las posiciones de exterior del Museo Naval (fig. 113) indican que durante las evaluaciones de junio de 2013 y julio de 2014 la zona es muy inestable frente a los cambios de acidez, mientras que en la evaluación de diciembre de 2013 es estable con variaciones de pH no superiores a 0,6 unidades de la escala de pH.

La evolución con el tiempo de exposición de las respuestas de los sensores de las posiciones de interior en ambiente libre de salas (posiciones representativas N1, N28, N62 y N66), se muestra en la fig. 114. Los resultados de pH para tiempos de exposición mayores de 100 horas no se han representado, ya que se sitúan por debajo de 5,0 y, por tanto, fuera de la gráfica de calibración.

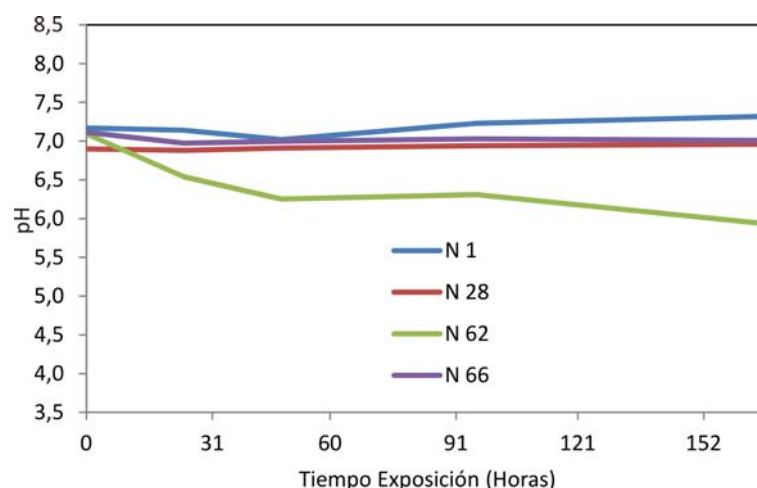


Fig. 114. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida de las posiciones representativas de interior en ambiente libre de salas N1 (junio 2013), N28 (diciembre 2013) y N62 y N66 (julio 2014) del Museo Naval.

La evolución del pH en la posición N1 (sala del vestíbulo principal del museo) es característica de una zona estable con pH esencialmente neutro. La evolución en la posición N28 (vestíbulo de entrada desde la escalera de honor) corresponde también a una zona estable, con un pH muy próximo a 7,0. En la posición N62 (ambiente muy próximo a una canoa de madera) el pH disminuye en los primeros días de evaluación para estabilizarse posteriormente alrededor de 6,3. Como ya se ha indicado, este resultado está relacionado con las posibles emisiones de la madera de la canoa. La posición N66 (en una exposición temporal, zona con la recreación de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes) presenta una evolución muy estable con un pH neutro.

La fig. 115 muestra la evolución del pH con el tiempo de exposición de los sensores instalados en posiciones representativas en el interior de vitrinas del Museo Naval. La evolución del pH en la posición N10 (cajón inferior de la vitrina de la Carta de Juan de la Cosa) representa un recinto estable con pH esencialmente neutro, adecuado para la conservación preventiva de tan importante bien cultural. Posiblemente las maderas con las que está construida esta vitrina sean las responsables de pequeñas emisiones de sustancias ácidas que hacen que el pH oscile entre 6,7 y 7,1. La posición N29, en la vitrina que contiene los materiales (balas de plomo, entre otras) rescatados de la Nao San Diego, se observa un descenso del pH en las primeras horas y una posterior estabilización alrededor de pH 6,0, que se debe, como ya se ha indicado, al efecto sinérgico de las emisiones del contenedor de polimetilmetacrilato de las balas, potenciado por los disolventes del barniz supuestamente protector de las mismas. En la posición N37, (vitrina de colección de armas) el pH desciende hasta 6,0 al cabo de un día aproximadamente, y se estabiliza alrededor de dicho valor. Finalmente en la posición N57 (vitrina con el fusil procedente de la batalla de Trafalgar) el pH presenta una evolución semejante al caso anterior, aunque la estabilización del pH se produce alrededor de 6,1.

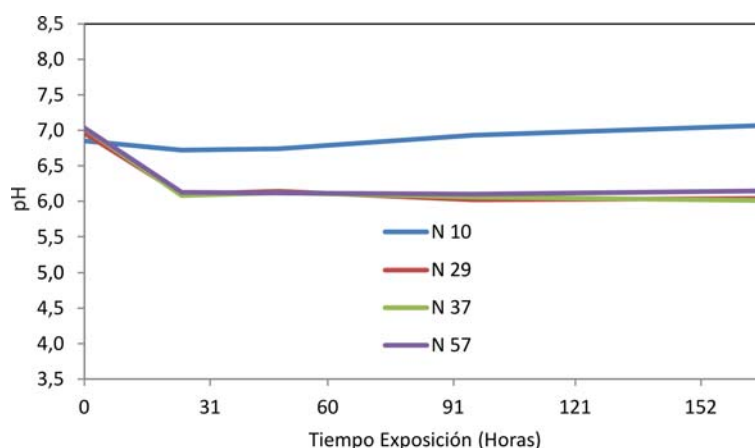


Fig. 115. Evolución con el tiempo de exposición de las respuestas de los sensores en las posiciones dentro de vitrinas (posiciones representativas N10, N29, N37 y N57) del Museo Naval.

La fig. 116 muestra la evolución del pH con el tiempo de exposición de los sensores instalados en posiciones representativas de exterior del Museo Naval.

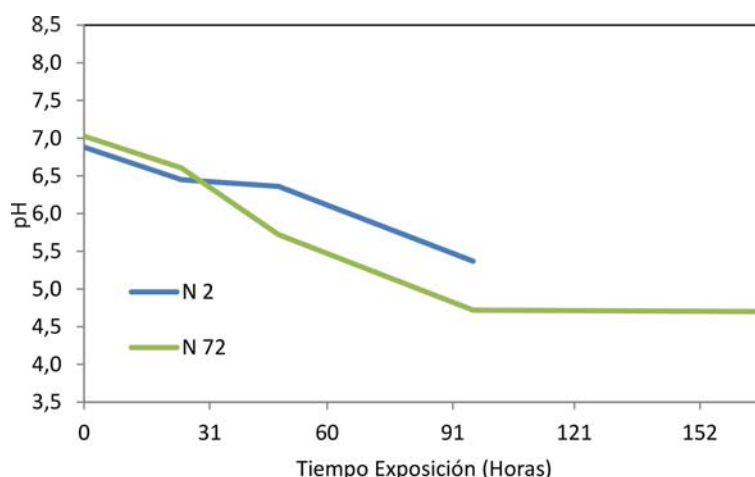


Fig. 116. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida en las posiciones representativas de exterior N2 (junio 2013) y N72 (julio 2014) del Museo Naval.

La evolución del pH en la posición N2 muestra un hábito decreciente hasta valores por debajo de 5,0, lo que puede hacer sospechar que se ha producido cierta degradación en la capa sensible del sensor, debido a la contaminación ambiental intensa de esa posición (Paseo del Prado). En la posición N72 el pH decrece abruptamente hasta valores alrededor de 4,7 donde se estabiliza. Independientemente de que los valores de pH inferiores a 5,0 están fuera de la gráfica de calibración de los sensores y que no son precisos, hay que indicar que el hecho de que al cabo de más de 90 horas la respuesta del sensor N72 se estabilice puede justificar que realmente el pH de exterior es menor de 5,0, y que la capa sensible del sensor aún se encuentra en buenas condiciones, ya que el tiempo transcurrido desde su instalación es aún muy corto para inducir una degradación por meteorización y/o ataque ácido al recubrimiento sensible del sensor. Por otro lado, los resultados de la posición N72 (Calle Juan de Mena) confirman los resultados de la posición N2 (Paseo del Prado). En otras palabras, los niveles de contaminación en ambas calles son similares.

Respecto al riesgo de choque ácido en las posiciones de interior (ambiente de salas) del Museo Naval, la fig. 117 indica que, excepto la posición N62 debido a emisiones de madera con riesgo moderado, el resto de las posiciones tienen un riesgo bajo. Por lo tanto se considera que el ambiente del museo no entraña peligro para la conservación adecuada de los bienes culturales que alberga.

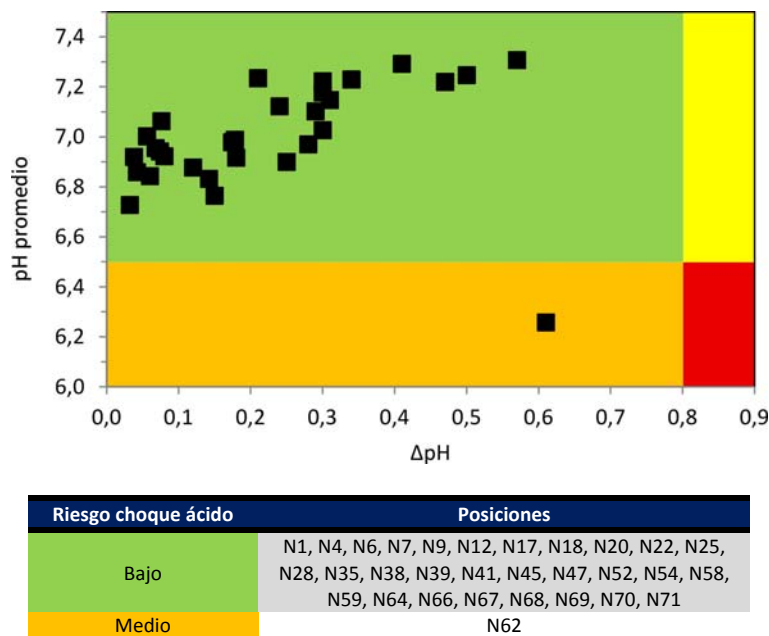


Fig. 117. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en las posiciones de interior (ambiente de salas) del Museo Naval. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

Sin embargo, dentro de las vitrinas del museo la situación es distinta (fig. 118), ya que las posiciones se reparten en las zonas de riesgo de choque ácido bajo (19 posiciones) y medio (18 posiciones). Aún teniendo en cuenta que algunas posiciones son en realidad de la misma localización, cuyos valores de pH se registraron en distintas evaluaciones, es un hecho que en el interior de algunas vitrinas existe un riesgo considerable de choque ácido, bien por los materiales que contiene la vitrina o por los materiales con que dicha vitrina está constituida, frecuentemente maderas de las que se sospecha emisiones de sustancias ácidas. Es reseñable el caso de las posiciones N16 y N60, ambas dentro de una vitrina que contiene una colección de armas cuyos elementos metálicos muestran signos de corrosión en mayor o menor grado, y el caso de la vitrina que contiene las balas de plomo rescatadas de la Nao San Diego (posiciones N8, N29 y N53), que ya ha sido ampliamente discutido más arriba.

En la fig. 119 se muestran los resultados de riesgo de choque ácido en las posiciones de exterior evaluadas en el Museo Naval. Como puede observarse los resultados registrados en las evaluaciones realizadas en junio de 2013 y julio de 2014 indican riesgo alto de choque ácido, mientras que en la evaluación llevada a cabo en diciembre de 2013 el riesgo es bajo. Esta diferencia en la intensidad del riesgo se debe, con toda probabilidad, a las acusadas diferencias

de humedad relativa en el casco urbano que influyen grandemente en la generación de especies ácidas a partir de los gases contaminantes presentes esa la zona del Museo Naval.

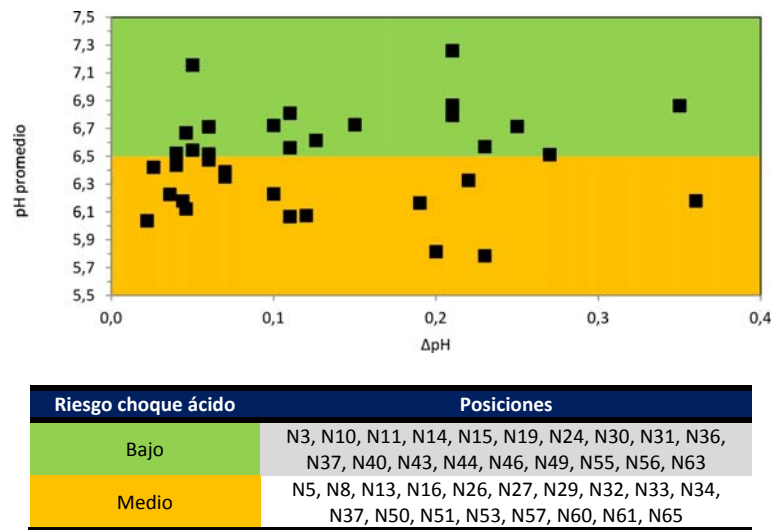


Fig. 118. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en las posiciones dentro de vitrinas del Museo Naval. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

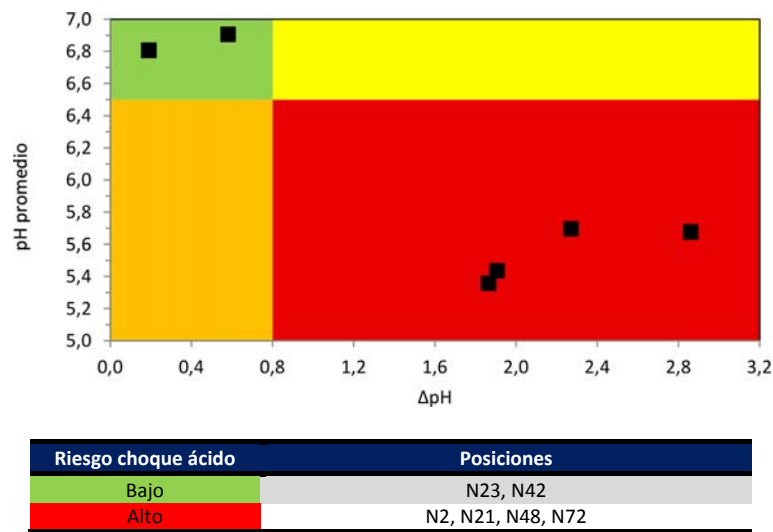


Fig. 119. Representación gráfica de los valores de promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en las posiciones de exterior del Museo Naval. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

4.10. Domicilios particulares en las Comunidades de Madrid y Castilla La Mancha

El pH ambiental también se evaluó en distintas posiciones urbanas y suburbanas de la Comunidad de Madrid y de la Comunidad de Castilla La Mancha (desde diciembre de 2010 hasta marzo de 2011), todas ellas en un radio máximo aproximado de 50 Km respecto al centro de Madrid capital (fig. 53, tabla 17) (véase 3.5.10).

Como ya se ha indicado en la parte experimental de este trabajo, la intención de realizar una evaluación ambiental en estas zonas urbanas y suburbanas es, por un lado, comprobar la coherencia de los resultados obtenidos con los de las posiciones de exterior de los museos y otros lugares de interés patrimonial; y, por otro lado, conocer la influencia de la contaminación urbana (concretamente la de Madrid capital) en el pH ambiental que puede detectar los sensores, y que actúa como fuente de especies ácidas en las inmediaciones y el interior, en el peor de los casos, de los lugares de interés patrimonial que se han evaluado. Finalmente, este estudio permite comparar el nivel de contaminación en zonas urbanas y suburbanas y, por lo tanto, establecer la existencia de un gradiente de contaminación, si es que existe, a medida que aumenta la distancia desde el centro urbano de Madrid.

Los resultados promedio de pH registrados en las posiciones consideradas dentro de la zona urbana de Madrid capital se muestran en la fig. 120.

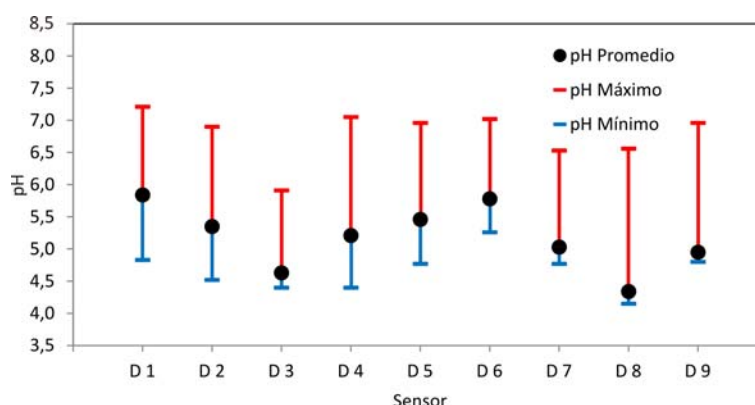


Fig. 120. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en posiciones urbanas de Madrid capital.

Puede observarse que todos los valores promedio de pH registrados son menores de 6,5 y, por lo tanto, representan la situación de un ambiente contaminado con especies ácidas. Muy probablemente el origen de las especies ácidas detectadas sean los gases producidos por el tráfico rodado, así como por las emisiones de combustiones domésticas, como las calefacciones, especialmente intensas durante el período anual en el que se realizó la evaluación. En la fig. 120 también se aprecia que las diferencias entre los valores máximos y mínimos de pH de cada posición son bastante grandes, a pesar de que la duración del período de registro de resultados fue relativamente corto (tres meses). Luego, en principio, cabe pensar que esas diferencias de pH son en su mayoría debidas a oscilaciones reales del pH ambiental y no a lo prolongado del tiempo de evaluación.

En la fig. 121 se muestran los valores promedio de pH registrados en las posiciones suburbanas.

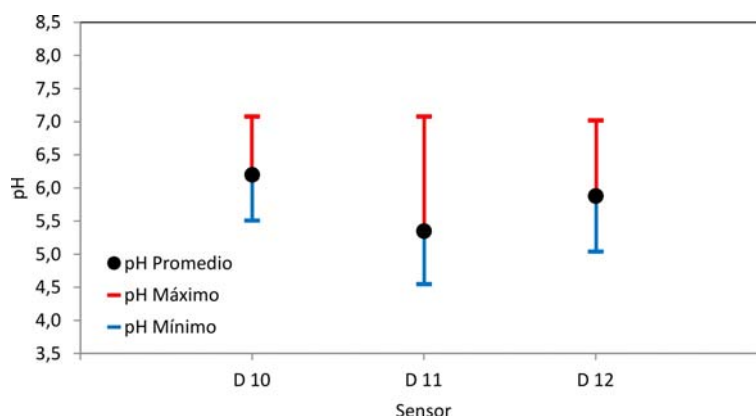


Fig. 121. Valores promedio de pH ambiental detectado por los sensores instalados en posiciones suburbanas de las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha.

Los resultados de los tres sensores que se instalaron en posiciones suburbanas demuestran que el pH ambiental es ácido (valores inferiores a 6,5), si bien menos ácido que en las posiciones urbanas (fig. 120). Al igual que en el caso anterior, cabe atribuir los valores de pH registrados a las emisiones de tráfico rodado y de combustiones domésticas que, al tratarse de zonas más ventiladas o alejadas de las respectivas vías públicas y calzadas, son más atenuadas. Se puede observar una correlación entre las zonas de instalación y los resultados obtenidos: el pH promedio menos ácido (6,2) corresponde a Hoyo de Manzanares, en una urbanización muy alejada del casco urbano de la localidad, y situada en el Parque de la Cuenca Alta del Manzanares; el pH promedio intermedio (5,9) corresponde a Tres Cantos en una zona urbanizada de amplias calles y moderado tráfico rodado; y el pH promedio más ácido corresponde a Azuqueca de Henares en una zona urbanizada moderna relativamente próxima a una zona industrial (con un fábrica de vidrio, entre otras). También en este caso de posiciones suburbanas, las diferencias entre los valores de pH máximos y mínimos registrados son grandes.

La evolución de los valores de pH registrados en las posiciones urbanas se resume en la fig. 122.

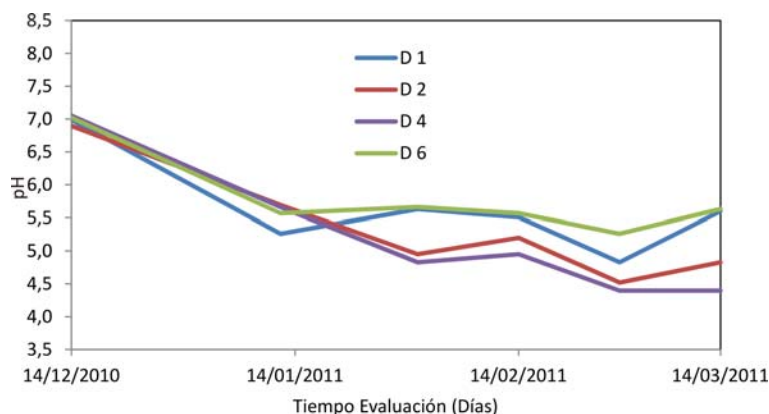


Fig. 122. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida (3 meses) en las posiciones representativas de las zonas urbanas de Madrid capital.

La posición D4 corresponde en una zona de intenso tráfico situada en el Puente de Vallecas, cuya evolución de pH ambiental sigue un hábito decreciente monótono a lo largo de todo el período de evaluación. Una tendencia semejante aunque menos acusada fue la registrada por el sensor de la posición D6, situada en la calle Algaba (Madrid), y a la que cabe atribuir un nivel de contaminación algo menor que el de la posición D4. Hay que señalar que los valores de pH inferiores a 5,0 se han calculado por extrapolación de la gráfica de calibración y que, por lo tanto, carecen de la precisión de los otros valores. No obstante, lo representativo de dichos registros es que se trata de valores de acidez acusados, cuyo pH está por debajo de 5,0.

En la fig. 123 se muestra la evolución del pH ambiental registrada en las posiciones representativas de zonas suburbanas de las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha.

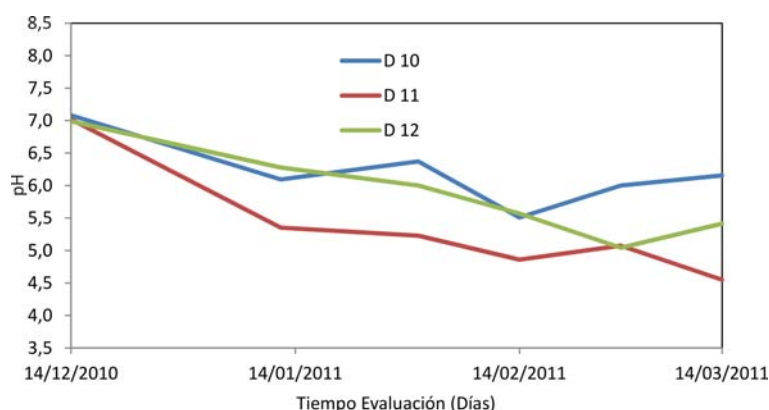


Fig. 123. Evolución del pH ambiental registrado durante el período de medida (3 meses) en las posiciones representativas de las zonas suburbanas de las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha.

La evolución de la posición D10 (zona del Parque de la Cuenca Alta del Manzanares) indica una disminución del pH ambiental y posterior estabilización alrededor de 6,0, mientras que en la posición D11 (zona de Azuqueca de Henares, relativamente próxima a un área industrial) la disminución del pH es más acusada y prolongada en el tiempo, alcanzando valores cercanos a 5,0.

Como se ha indicado más arriba, los sensores expuestos en las posiciones urbanas y suburbanas de este apartado se regeneraron después de cada exposición de 15 días. Tras su regeneración se midió la absorbancia, observándose en las instalaciones sucesivas una disminución de la intensidad de absorción óptica que se puede relacionar directamente con una degradación del sensor. A pesar de esta degradación, los sensores no se sustituyeron por otros nuevos porque, entre otros, el objetivo del estudio era estudiar la resistencia de los sensores frente a la meteorización natural durante una evaluación ambiental en un entorno contaminado. A la vista de los resultados obtenidos, se decidió cambiar la metodología que se estaba llevando a cabo hasta el momento, modificando la duración del tiempo de exposición de los sensores, y evitando de este modo posibles interferencias de su degradación en las medidas de pH. Estas regeneraciones se llevaron a cabo en las siguientes fechas: 17 de febrero de 2011, 4 de febrero de 2011, 18 de febrero de 2011 y 4 de marzo de 2011.

La fig. 124 presenta los resultados de pH ambiental registrados *in situ* por los sensores y los datos de pH correspondientes a la respuesta óptica de los sensores después de sus sucesivas regeneraciones en el laboratorio.

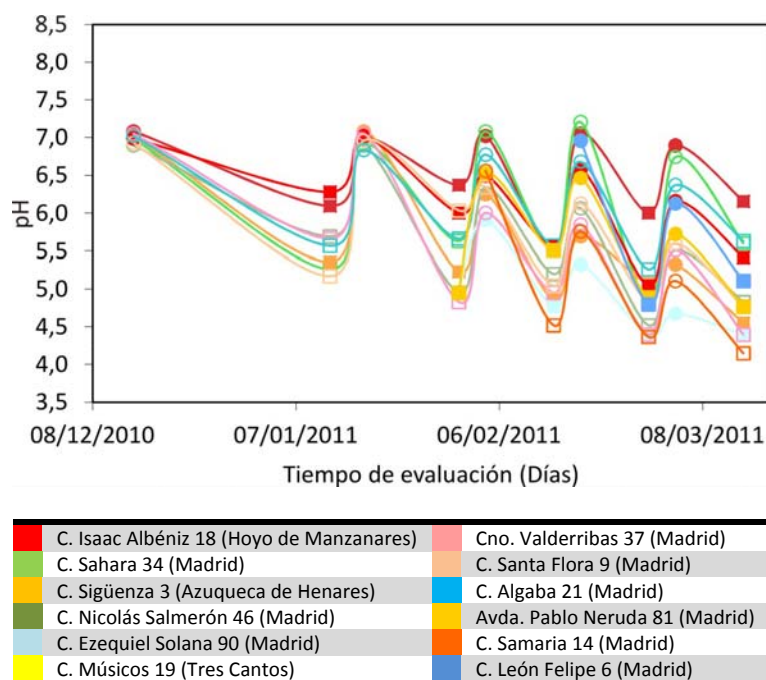


Fig. 124. Resultados de pH ambiental registrados *in situ* por los sensores instalados en las posiciones urbanas y suburbanas de las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha (cuadrados), y resultados de pH correspondientes a la respuesta óptica de los sensores después de su regeneración (círculos).

Se observa que los valores de pH que se alcanzan hasta la regeneración en el laboratorio son casi siempre menores que los valores de partida inmediatamente anteriores para cada sensor o posición. Asimismo, se aprecia una tendencia hacia valores cada vez menores del pH ambiental registrado *in situ* en cada posición. Este comportamiento se produce claramente en las posiciones D6 y D11, por ejemplo, mientras que en la posición D10 el sensor es capaz de recuperar bastante bien tras su regeneración la absorción correspondiente al pH neutro de partida. Puede argumentarse que los sensores que no han estado sometidos a pH ácidos demasiado extremos (por encima de 5,5) son capaces de regenerarse adecuadamente y ser reutilizados con garantías. Sin embargo, los sensores que se han expuesto a ambientes muy ácidos (por ejemplo, como los de las posiciones D6 y D11) se pueden regenerar pero no recuperan totalmente la absorción correspondiente al pH neutro de partida y, en consecuencia, es posible que sus respuestas en exposiciones posteriores resulten más ácidas de lo que cabría esperar para el pH ambiental real, ya que su punto de partida es un pH menor y la respuesta que darán no deja de ser el resultado de una reacción de neutralización en la superficie sensible del sensor.

Por lo tanto, quedaría por dilucidar si los resultados obtenidos con exposiciones sucesivas de los sensores en ambientes ácidos y muy ácidos son fiables durante evaluaciones superiores a tres meses, si se toma como patrón de comportamiento el caso de esta evaluación realizada en posiciones urbanas y suburbanas. Este particular se desarrollará más

adelante en el apartado dedicado a la durabilidad química física de los sensores y su tiempo de vida útil, donde también se correlaciona con la resistencia química del sensor.

Respecto al riesgo de choque ácido en las posiciones urbanas estudiadas, la fig. 125 muestra que todas se sitúan en la zona de riesgo alto; y entre ellas las posiciones D3 y D8 son las que presentan los valores más críticos (calle Ezequiel Solana y calle Samaria, respectivamente).

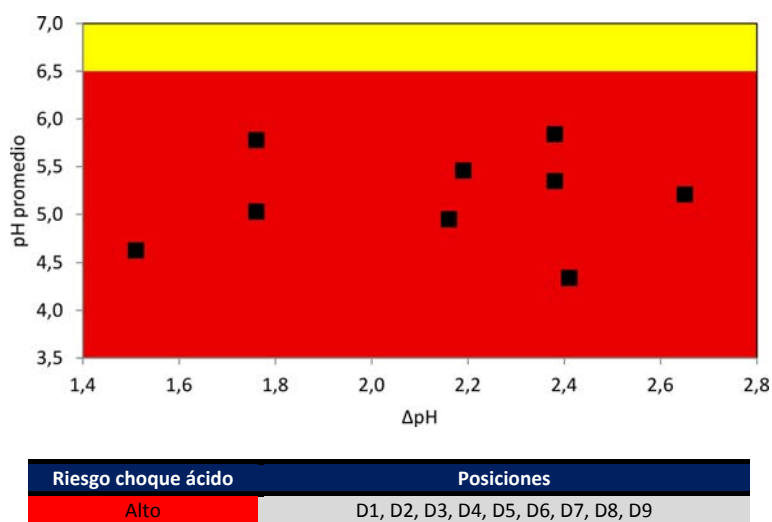


Fig. 125. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH para cada posición de los sensores instalados en las posiciones urbanas de Madrid capital. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

El riesgo de choque ácido en las posiciones suburbanas de las Comunidades de Madrid y de Castilla-La Mancha, se muestra en la fig. 126.

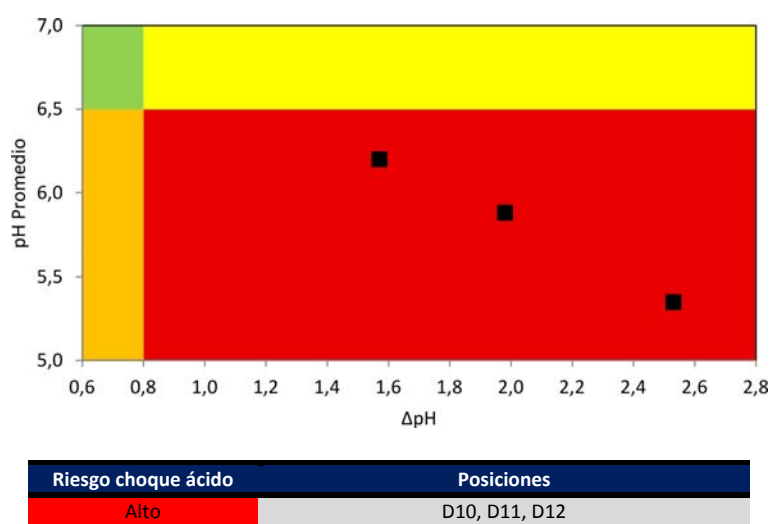


Fig. 126. Representación gráfica de los valores promedio de pH en función de sus correspondientes valores de ΔpH , para cada posición de los sensores instalados en las posiciones suburbanas de las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha. Cada color indica un nivel distinto de riesgo de choque ácido según la tabla adjunta.

Las tres posiciones tienen un riesgo alto de choque ácido, si bien resultan más próximas a las zonas de menor riesgo que los resultados de las posiciones urbanas (fig. 125). Evidentemente las figs. 125 y 126 se presentan exclusivamente a efectos comparativos con las que corresponden a los lugares de interés patrimonial, ya que aparte de las cuestiones de salud ambiental para personas, animales y especies vegetales, no se considera en ellas la conservación de bienes culturales.

4.11. Respuesta óptica de los sensores de pH (tiempo de respuesta)

La evolución de los resultados obtenidos en los diferentes trabajos de campo llevados a cabo pone de manifiesto la relación entre la metodología experimental de aplicación de los sensores en cada caso concreto con los respectivos resultados recogidos. Es decir, se observa que los datos que se obtuvieron en aquellos casos en que los sensores se instalaban en unas posiciones determinadas y se dejaban sensibilizar durante varios días o incluso semanas antes de la recogida de un valor de pH ambiental, presentaban una cierta tendencia hacia valores más ácidos. Esa tendencia de tipo monótona se correlacionó con procesos de degradación de la fase sensora del recubrimiento sol-gel, bien por causas químicas (problemas de durabilidad o de fotoestabilidad), o por causas físicas (acumulación de suciedad o daños mecánicos). Este tipo de contingencias se comentará más detalladamente en el apartado dedicado a durabilidad químico-física (véase 4.12). En lo que se refiere a la respuesta óptica de los sensores, la estrategia que se mantuvo a lo largo de los distintos trabajos de campo fue optimizar la fase de exposición de los sensores en un entorno determinado, con el fin de acortar dicha fase y simplificar el período de interacción del equipo investigador con el bien cultural o los lugares de interés patrimonial sometidos a la evaluación ambiental, a la vez que se trataba de evitar la posible degradación de los sensores. Puede observarse que, cronológicamente, los períodos de exposición de los sensores, así como la duración total de las evaluaciones ambientales llevadas a cabo, se acortaron desde las primeras realizadas en el Palacio Museo de Wilanów hasta las últimas del Museo Naval.

En el primer trabajo de campo del Palacio Real Museo de Wilanów, las respuestas ópticas de los sensores se registraban cada semana y en varios casos (W9, W10 y W11) se observó la mencionada tendencia hacia valores de pH más ácidos. Obviamente dicha tendencia resultaba más acusada en el caso de los sensores expuestos en exteriores donde, por otro lado, los rigores propios del clima de Polonia pusieron a prueba la durabilidad química y térmica de los recubrimientos sensibles, como se comenta en el apartado 4.12. Una simple observación visual de cualquier sensor expuesto durante un período prolongado de tiempo en el exterior del Palacio demostraba la degradación o pérdida, al menos parcial, de la fase sensora en el recubrimiento Sol-gel, ya que éste aparecía sensiblemente aclarado o casi incoloro, y no tanto amarillo o amarillento como hubiera sido esperable en un ambiente bastante ácido. Este hecho también se comprobó espectrofotométricamente. La fig. 127 muestra el espectro de absorción visible del sensor W9 que fue expuesto en el exterior del Palacio Real Museo de Wilanów durante 8 meses ininterrumpidamente y posteriormente virado a pH 7,0.

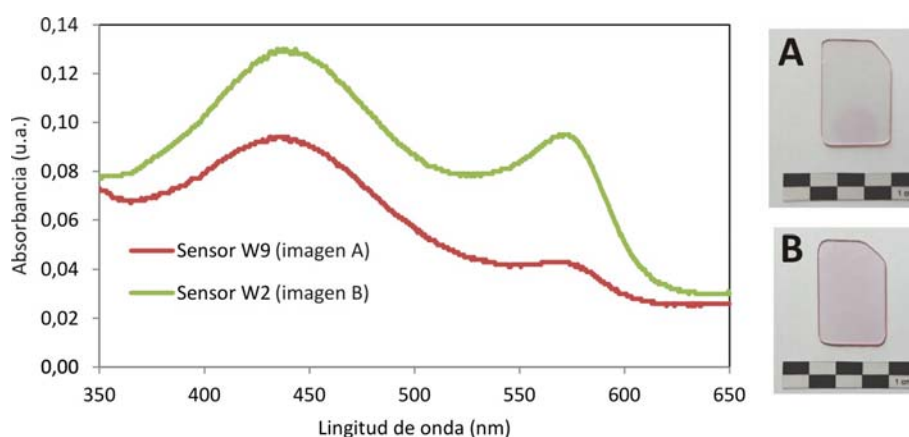


Fig. 127. Espectro de absorción visible del sensor de la posición W9 expuesto en el exterior del Palacio Real Museo de Wilanów durante 8 meses de forma ininterrumpida y posteriormente virado a pH 7 (imagen A); comparado con el espectro del sensor de la posición W2, instalado en el ambiente de la sala Lubomirski durante 8 meses de forma ininterrumpida y posteriormente virado a pH 7,0 (imagen B). Escalas en centímetros.

Este comportamiento óptico de los sensores en función del tiempo (prolongado o muy prolongado) de exposición (preferentemente en exteriores) también se observó ocasionalmente en las evaluaciones llevadas a cabo en la iglesia del Espíritu Santo (Madrid), Sede Central del CSIC (Madrid), Museo del Ejército (Toledo), Museo Comarcal de Molina de Aragón (Guadalajara) o en el Museo de la Academia General Militar (Zaragoza).

Como consecuencia de estos resultados, la metodología se varió progresivamente hasta encontrar experimentalmente los períodos de exposición que fueron los más adecuados para obtener datos de pH ambiental fiables y más precisos. Los distintos trabajos de campo realizados pusieron de manifiesto que es posible llevar a cabo una evaluación ambiental completa en un tiempo máximo de una semana y que, como ya se ha indicado anteriormente, los datos de pH registrados al cabo de 24 horas o, a lo sumo, 48 horas de exposición, son suficientemente reproducibles y precisos. No obstante, en este tipo de evaluaciones ambientales las exposiciones se prolongaron unos días más, hasta 7 u 8, con el fin de disponer de varias medidas de confirmación y control con las que obtener valores promedios.

Por otro lado, una vez terminada una evaluación ambiental determinada, se procedió a comprobar en el laboratorio la actividad óptica de todos y cada uno de los sensores expuestos. Para ello se registraron sistemáticamente los espectros de absorción de los sensores utilizados, y se comprobó en cada uno de ellos la intensidad de la banda de absorción visible a 575 nm. La fig. 128 presenta los espectros de absorción visible en el entorno de la longitud de onda mencionada de un sensor expuesto en una evaluación llevada a cabo en la Biblioteca Histórica de la AGM (Zaragoza), antes y después del período total de exposición.

Puede observarse que la diferencia de intensidad de absorción de ambos espectros es despreciable en términos de su equivalente en unidades de pH y, por lo tanto, que el sensor después de una semana de exposición ininterrumpida, conserva su actividad óptica. Este resultado indica, además, que los sensores utilizados siguiendo esta metodología pueden

reutilizarse en otras evaluaciones posteriores, ya que conservan sus propiedades. De hecho los sensores que se utilizaron en la evaluación realizada en julio de 2014 en el Museo Naval eran los mismos y de la misma serie que los que se habían utilizado en febrero de 2014 en la Biblioteca Histórica de la AGM. La reutilización de los sensores es posible siempre que se compruebe, tras su exposición, que su actividad óptica se mantiene prácticamente constante y que se recalibren de nuevo para la nueva evaluación ambiental.

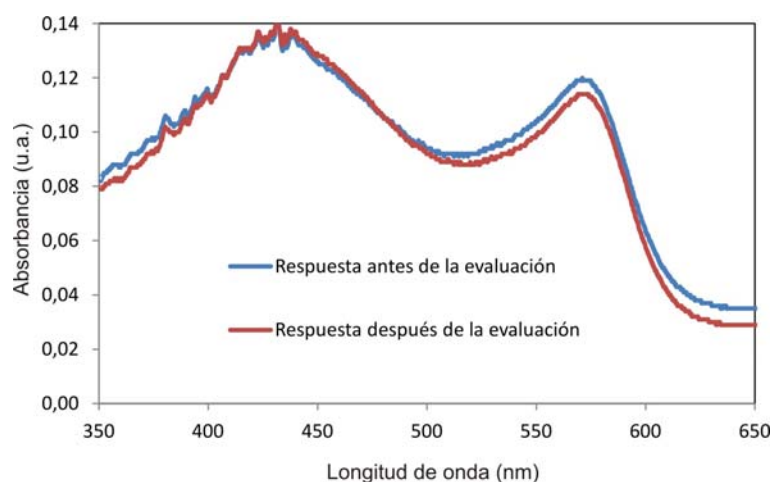


Fig. 128. Espectros de absorción visible de un sensor expuesto en una evaluación ambiental realizada en la Biblioteca Histórica de la AGM (Zaragoza), antes y después del período total de exposición y posteriormente virado a pH 7,0.

Por lo anteriormente expuesto, además de por las medidas realizadas con los sensores en el laboratorio, se puede deducir que el tiempo de respuesta de los sensores se sitúa alrededor de 24 horas en condiciones ambientales normales de exposición (semejantes a las condiciones de los lugares concretos en los que se han llevado a cabo los trabajos de campo de esta tesis).

Respecto a la precisión de los sensores, los equipos con los que se realizaron las distintas evaluaciones alcanzan una sensibilidad de 0,02 unidades de pH, por lo que el mayor error que se produce en la medida de los sensores, proviene del factor humano (manipulación). Sin embargo, se consigue diferenciar con claridad la respuesta de un sensor sumergido en dos disoluciones tampón de pH = 6,86 y 7,00. Por ello, se puede afirmar que el error en la medida es aproximadamente $\pm 0,1$ unidades en la escala de pH.

4.12. Durabilidad químico-física de los sensores de pH (tiempo de vida útil)

Los trabajos previos llevados a cabo en el laboratorio con los sensores demostraron que presentan buena durabilidad química, en cuanto a su resistencia hidrolítica, a los ácidos y a las bases comunes [31, 94]. Esta durabilidad es imprescindible para poderlos utilizar como sensores universales de pH ambiental, pues si no resistieran el ataque del agua, de los iones

hidronio (H_3O^+) e hidroxilo (OH^-), podrían degradarse fácilmente antes de dar una respuesta óptica procesable del correspondiente pH ambiental.

Otro aspecto importante que afecta al uso de los sensores en trabajos de campo es su posible labilidad cuando se exponen durante períodos prolongados de tiempo en exteriores y en condiciones climáticas extremas (cambios bruscos o intensos de humedad relativa y de temperatura, preferentemente combinados o simultáneos). Como se ha apuntado en el apartado 4.11, se observó que los sensores sometidos a largas exposiciones en el exterior, y en especial bajo condiciones climáticas extremas de invierno o verano rigurosas, pueden mostrar signos de pérdida de coloración de su recubrimiento sensible o, lo que es lo mismo, degradación de la fase sensora de Rojo de Clorofenol. Este colorante orgánico del grupo de las sulfoftaleinas y usualmente utilizado como indicador ácido-base, es soluble en metanol, etanol, etilacetato y ácido acético, mientras que su forma soluble en agua es prácticamente insoluble en disolventes no polares. Puesto que el encapsulamiento del Rojo de Clorofenol en la red amorfa de sílice del recubrimiento Sol-gel se estabiliza térmicamente a 60°C (ver parte experimental, apartado 3.2), sus moléculas quedan atrapadas en los huecos intersticiales de una red semidensificada de sílice pura [87], y no se espera que puedan extraerse por disolución en las moléculas de agua del aire húmedo. De hecho no se observa la extracción o lixiviación de Rojo de Clorofenol en condiciones extremas, por ejemplo en fase líquida acuosa después de ensayar repetidas veces inmersiones del sensor en agua o en disoluciones acuosas, incluso concentradas, de los ácidos y bases más comunes [31]. Por lo tanto, la pérdida de color de los sensores expuestos prolongadamente en exteriores puede atribuirse a un efecto combinado de degradación por fotoinestabilidad junto con la evolución natural de la red de sílice amorfa hacia estructuras más densificadas [106, 107] con los poros cerrados en los que las moléculas de Rojo de Clorofenol quedan atrapadas e inaccesibles a los analitos del aire, o bien degradadas por efecto acumulativo de altas temperaturas ambientales o de cambios bruscos en dichas temperaturas por irradiación solar continuada e intensa. En cualquier caso, cuando se aplicó la metodología de evaluación durante un tiempo corto (una semana aproximadamente) nunca se observó aclaramiento o signos de degradación química en la superficie del sensor, esto es en el recubrimiento sensible. Por lo tanto se deduce que los sensores se comportan como sistemas estables química y fotoquímicamente al menos durante 1 ó 2 semanas, e incluso durante un periodo de 3 a 6 meses cuando se utilizan en interiores; mientras que cuando se utilizan en exteriores, su período de vida útil se extiende con garantías a 3 o 4 meses.

4.13. Regeneración y reversibilidad de los sensores de pH

Como ya ha sido indicado anteriormente, es posible regenerar los sensores realizando una inmersión de los mismos en una disolución tampón de $\text{pH} = 7,0$. Los sensores utilizados en una determinada evaluación ambiental llevada a cabo durante 1-2 semanas se pueden limpiar con un paño o papel suave y se introducen en una disolución tampón de $\text{pH} = 7,0$ durante 15-30 minutos. A continuación se registra su espectro de absorción visible y se comprueba la intensidad de la banda de absorción a 575 nm. Usualmente los sensores recuperan sus niveles

de absorción iniciales o sufren pérdidas de intensidad despreciables en cuanto a su equivalente en la escala de pH.

La fig. 129 muestra los espectros de un sensor antes de ser utilizado en una evaluación ambiental y después de haber sido regenerado a pH = 7,0 una vez que dicha evaluación se dio por finalizada. Puede apreciarse la similitud en la intensidad de la absorción óptica en el entorno de 575 nm.

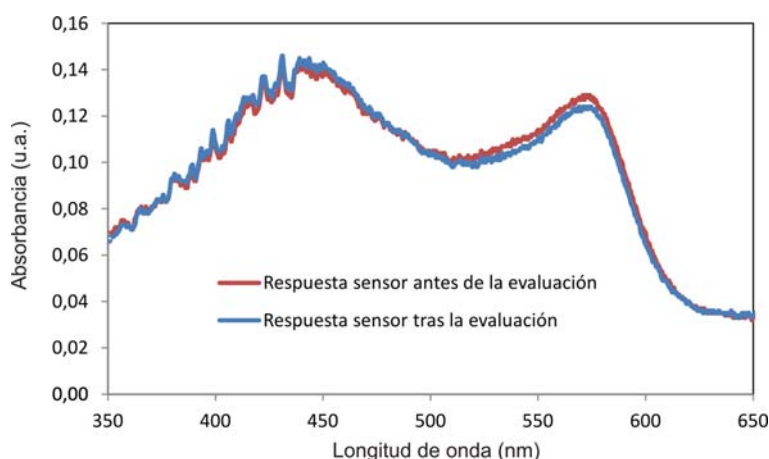
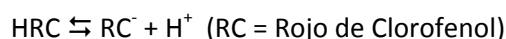


Fig. 129. Espectros de absorción visible de un sensor antes de su uso en una evaluación ambiental y después de su regeneración a pH = 7,0 una vez finalizada dicha evaluación.

Los sensores se comportan como sistemas ópticos reversibles con cierta histéresis o diferencia de velocidad de respuesta según las condiciones [107]. Los resultados obtenidos en trabajos previos ponen de manifiesto que la capacidad de respuesta óptica de los sensores está condicionada por la velocidad de neutralización en la superficie del sensor, y que esta es mayor en el sentido ácido – base que en el sentido base – ácido. Esto significa que la constante de la reacción:



en el sentido izquierda-derecha es diferente y mayor que la constante de dicha reacción en el sentido inverso.

Si bien esta característica podría suponer una limitación a la reversibilidad neta de los sensores y, por lo tanto, a su capacidad de reutilización, no condicionaría de forma importante su uso en evaluaciones ambientales en los entornos frecuentes de los bienes culturales muebles e inmuebles. La razón es que en este caso se trata de determinar el pH del aire en interiores (dentro de vitrinas, archivos, librerías, almacenes, etc.) y en exteriores (generalmente entornos urbanos, suburbanos o semi-rurales) en los que no se espera que el ambiente presente especies contaminantes de características básicas. Por lo tanto, los sensores rara vez tendrán que sensibilizarse en el tramo neutro-básico, sino en el tramo neutro-ácido, que es el caso más frecuentemente esperable. De hecho en todos los trabajos de campo llevados a cabo se han detectado ambientes neutros, ligeramente ácidos o ácidos, pero no esencialmente básicos.

Adicionalmente se realizó un ensayo en el laboratorio para confirmar la posible histéresis en el comportamiento reversible de los sensores. Los resultados indicaron que, a pesar de variar los tiempos de inmersión de los sensores en las distintas disoluciones tampón utilizadas sucesivamente para virarlos en el sentido ácido-neutro-básico y básico-neutro-ácido, no se observó ninguna diferencia en los correspondientes espectros de absorción visible registrados.

4.14. Estudio económico de viabilidad

Se ha realizado un cálculo sencillo acerca del coste neto de producción de los sensores, teniendo en cuenta exclusivamente los materiales y reactivos necesarios para su obtención, validación, calibración y puesta en servicio. Asimismo se ha estimado el tiempo necesario para su preparación en cuanto a mano de obra y tiempos de espera se refiere. El cálculo llevado a cabo se resume en la tabla 22.

Obviamente algunos costes podrían rebajarse en el caso de que se produjera un mayor número de sensores en una misma serie (a partir del mismo sol) y, en consecuencia, se aprovechara más el volumen de sol preparado. Lo mismo se puede decir si se utilizara un procedimiento de obtención de los recubrimientos sobre los sustratos de vidrio que proporcionara más rendimiento, por ejemplo si en vez de inmersión-extracción se utilizara un método de proyección del sol sobre el sustrato de vidrio (*spray-coating*).

Tabla 22. Estimación del tiempo necesario para la preparación de una serie de 30 sensores y su coste en cuanto a materiales y mano de obra (de un licenciado/a contratado/a por el CSIC).

Coste mano de obra			Coste materiales	
Operaciones	Tiempo (h)	Coste (€)	Materiales	Coste (€)
Limpieza sustratos	0,5	2,91	Sustratos	1,11
Preparación suspensión	0,5	2,91	Reactivos químicos	1,42
Aplicación suspensión	1,0	5,81	Consumo eléctrico	7,77
Corte	0,5	2,91	Fundas	30,00
Pulido	0,5	2,91	Pinzas	11,59
Subtotal	3,0	17,45	Subtotal	51,89
TOTAL = 69,34 €				

En cuanto a la unidad de medida portátil, la versión más avanzada usada en las evaluaciones realizadas en el Museo Comarcal de Molina de Aragón, Museo y Biblioteca Histórica de la AGM, Fundación Centro Nacional del Vidrio y Museo Naval, se ha llevado a cabo una estimación del coste de sus componentes electrónicos y otros materiales que fueron necesarios para su fabricación. Dicho coste ascendió a aproximadamente 320 €/unidad. Es importante indicar que la producción de la unidad de medida portátil no se redujo al ensamblaje de una serie de componentes electrónicos y a la realización de pruebas de funcionamiento, sino que requirió una profunda y dilatada investigación así como la

dedicación de tiempo y mano de obra de varias personas implicadas en el proyecto correspondiente[3].

4.15. Preindustrialización de los sensores de pH y transferencia de tecnología

Los trabajos de laboratorio y de campo del presente estudio han puesto a punto una tecnología innovadora de evaluación de la calidad ambiental. Dicha tecnología no sólo es aplicable a la conservación preventiva de los bienes culturales, como se pretende en los objetivos de esta tesis, sino que ha demostrado ser lo suficientemente versátil y precisa como para poder implementarse en otro tipo de aplicaciones de índole instrumental en investigación o en entornos industriales o domésticos.

En particular los trabajos de campo han permitido perfilar y mejorar aquellos aspectos de los sensores y de su uso que a nivel práctico se requerían. Se ha podido comprobar que su utilización por parte de personas no especializadas es perfectamente viable, ya que en algunas ocasiones se solicitó a las responsables de los lugares de interés patrimonial que colaboraran en el registro de algunas medidas, utilizando para ello el sistema formado por los sensores, la unidad de medida portátil y un PC portátil o netbook. En todos los casos, los colaboradores no encontraron dificultades y los registros efectuados por ellos fueron válidos para su integración en el conjunto total de los resultados.

El manejo de los sensores es muy sencillo y cómodo y no supone ningún riesgo de toxicidad personal ni ambiental. Por otro lado, los sensores son reciclables al 100%, ya que su composición es vidrio común de silicato sódico cálcico (sustrato) y sílice amorfa tipo vidrio (recubrimiento). En cuanto a la fase sensora de Rojo de Clorofenol, su proporción relativa respecto al volumen y peso total del sensor es absolutamente despreciable, y respecto al reciclaje de vidrio, no comporta inconveniente alguno ya que, como sustancia orgánica que es, se descompondría por combustión a temperaturas menores de 350⁰C, muy por debajo de las temperaturas de fusión del vidrio común (alrededor de 1550⁰C).

Estos aspectos, conjuntamente con los procedimientos de validación y calibración que se han desarrollado, y con la estimación de viabilidad económica, indican que se ha alcanzado un nivel de preindustrialización suficiente para realizar una transferencia de tecnología inmediata al sector empresarial y comercial. En este sentido hay que resaltar que ya se realizado un contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Estudio Tempore S.C. de Zaragoza, que se interesó por adquirir el sistema de sensores y la unidad de medida portátil para utilizarlos independientemente en sus trabajos de conservación preventiva del Patrimonio Cultural (Anexos II y III). Hasta el presente la empresa Estudio Tempore S.C. utiliza esta tecnología innovadora a plena satisfacción. También hay que indicar que otras empresas nacionales y extranjeras se han interesado y/o adquirido series de sensores para su uso particular, ya sea en aplicaciones relacionadas con la conservación del Patrimonio o en aplicaciones industriales. Entre estas últimas hay que destacar la serie de sensores que se preparó para una empresa cárnica italiana involucrada en un proyecto de investigación de la Unión Europea en el que participaban como investigadores diversos

profesores de la Universidad Politécnica de Madrid (Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Sistemas de Telecomunicación). Su interés residía en la monitorización ambiental de determinadas salas de lavado de su fábrica en Italia (Anexo IV).

A continuación se enumeran otras empresas que han demostrado interés por la tecnología de sensores de pH ambiental y su sector de negocio o interés.

- ABB. Empresa multinacional y multitemática: automoción, infraestructuras, minería, eficiencia energética, petróleo, gas, automatización, papel, ferrocarriles, industrias del agua, etc. (Anexo V, Informe enviado).
- MASPROT. M.R. Empresa chilena para la seguridad industrial de las personas (protecciones, máscaras, ropa, calzado, guantes, etc.)
- SIT-Spain. Empresa multinacional dedicada al transporte de obras de arte y patrimoniales, mudanzas, eventos, etc. (Anexo VI, Presupuesto enviado).
- INNOCASH. Programa gestionado por la Fundación Genoma España para la identificación, valorización y maduración de tecnologías y resultados de I+D generados principalmente en los centros públicos de investigación para su transferencia al mercado. (Anexo VII. Informe realizado).
- SILCHECK S.A. Empresa argentina interesada en la evaluación del estado de grano en silos bolsa a través del estudio de los gases generados y de la actividad biológica. (Anexo VIII. Contrato).
- Materias Primas Abrasivos S.L. (MPA S.L.). Empresa de tecnología para la limpieza y tratamiento de superficies. (Anexo IX. Estimación de costes enviada).

En enero y febrero de 2010 se realizó un trabajo previo de colaboración con la Escuela Superior del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de La Granja, que sirvió como trabajo experimental de un alumno de esa escuela y como precedente a la evaluación realizada posteriormente en el Monasterio de Santa María la Real de Nieva. En dicho trabajo previo se llevó a cabo una evaluación ambiental en la FCNV-RFC utilizando 10 sensores. Se realizaron medidas durante los dos meses con una frecuencia semanal, con el fin de comprobar las condiciones y calidad del aire en dicho entorno.

En el ámbito de la investigación orientada a la conservación del Patrimonio Cultural, esta tesis ha sido la precursora de un estudio llevado a cabo en el Monasterio de Santa María la Real de Nieva (Segovia) [108]. El objetivo principal de este trabajo, presentado por Sandra San José Martín como “Trabajo final de estudios” en octubre de 2014 en la Escuela Superior del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de la Granja, fue la evaluación ambiental de la iglesia y claustro del mencionado monasterio en dos períodos de uso bien diferenciados: en condiciones normales de los actos de culto, y durante las fiestas patronales en las que se produce una afluencia de público muy superior a la habitual.

5. CONCLUSIONES

Se enumeran a continuación las conclusiones derivadas de la presente tesis:

1. Se han preparado, mediante el procedimiento Sol-gel, sensores químicos de respuesta óptica consistentes en un sustrato de vidrio común de silicato sódico cálcico y un recubrimiento delgado de sílice pura dopado con Rojo de Clorofenol, como fase sensora.
2. La respuesta del sensor se basa en los cambios de color (medida de absorbancia) en el entorno de la banda característica de la forma tautomérica básica del Rojo de Clorofenol.
3. Se han realizado registros de la respuesta óptica de los sensores en el laboratorio y en trabajos de campo utilizando 2 tipos de espectrofotómetros convencionales (uno de mesa y otro portable), y 3 tipos de unidades portátiles de medida especialmente contruidos para los sensores ambientales de acidez.
4. Los sensores son capaces de detectar y determinar el pH en fase gaseosa (fundamentalmente aire) en el intervalo de 5,0 a 8,0.
5. Se ha diseñado y optimizado un protocolo de calibración de los sensores por inmersión en disoluciones tampón de valores de pH comprendidos entre 5,0 y 8,0.
6. En los sensores se ha alcanzado una precisión ($\pm 0,1$) y exactitud en la escala de pH suficientes para el fin previsto: la evaluación ambiental en interiores y exteriores de entornos en los que se conservan bienes culturales.
7. El tiempo mínimo de respuesta repetible en fase gaseosa de los sensores se estima en 24 horas.
8. Se ha caracterizado el comportamiento químico-físico de los sensores *in situ* en los trabajos de campo realizados y se ha establecido un procedimiento de uso, manipulación y registro de datos. Su vida útil o en servicio se estima en 6-9 meses en interiores y 3-4 meses en exteriores.
9. Los factores que influyen directamente en la respuesta óptica de los sensores son los relacionados con las sustancias de características ácido-base presentes en el aire (generalmente procedentes de la contaminación urbana) y la humedad relativa. La combinación de contaminantes y humedad da lugar a ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 , etc.) capaces de sensibilizar los sensores.
10. Otros factores que influyen en la respuesta óptica de los sensores son la temperatura (debido al efecto sobre la humedad relativa), la deposición de polvo y suciedad en la superficie del sensor (interfiere en la medida precisa de su absorbancia) y la degradación del recubrimiento sensible por fenómenos de meteorización natural o inducida por contingencias especiales del entorno.
11. La metodología de producción de los sensores, los protocolos de validación de calidad y de calibración y el procedimiento de exposición y registro de datos se han desarrollado hasta un nivel de preindustrialización.

12. La tecnología puesta a punto para su utilización en aplicaciones de laboratorio y en trabajos de campo (*in situ*) está disponible para su transferencia al sector de la gestión del Patrimonio Cultural y al sector industrial.
13. Los trabajos de campo llevados a cabo demuestran la utilidad y versatilidad de los sensores desarrollados, así como sus características y ventajas frente a otros sistemas de evaluación ambiental convencionales en el sector del Patrimonio Cultural, que se limitan al registro de parámetros como la temperatura y humedad relativa.
14. La utilización de los sensores en diferentes entornos de interés histórico-artístico-cultural ha permitido obtener información acerca de las condiciones ambientales, que son provechosas para establecer medidas adecuadas de protección y conservación:
 - *Palacio Real Museo de Wilanów (Varsovia, Polonia)*: el ambiente del interior en espacios expositivos presenta un riesgo de choque ácido bajo o leve, mientras que en el exterior el riesgo es alto.
 - *Iglesia del Espíritu Santo (Madrid)*: el ambiente del interior del templo presenta en general un riesgo de choque ácido leve, mientras que en las proximidades de las vidrieras restauradas y retranqueadas existe un riesgo alto, lo mismo que en el exterior.
 - *Sede Central del CSIC (Madrid)*: el ambiente interior de este edificio público, así como el exterior, presenta un riesgo de choque ácido alto.
 - *Museo del Ejército (Alcázar de Toledo)*: el ambiente interior del museo (en el interior de vitrinas y en espacios expositivos) presenta un riesgo de choque ácido bajo o leve, mientras que en el exterior el riesgo es alto.
 - *Museo Comarcal de Molina de Aragón (Guadalajara)*: el ambiente en el interior de vitrinas y en espacios expositivos presenta un riesgo de choque ácido bajo, y en el exterior un riesgo medio.
 - *Museo de la Academia General Militar (Zaragoza)*: el ambiente interior del museo (en el interior de vitrinas y en espacios expositivos) presenta un riesgo de choque ácido bajo o leve, mientras que en las zonas exteriores de características ambientales muy variadas el riesgo es bajo, leve o alto dependiendo de diversos factores de ubicación, orientación y uso.
 - *Biblioteca Histórica de la Academia General Militar (Zaragoza)*: el ambiente en el interior de la biblioteca (salas de lectura, interior de librerías, interior de libros y entre cubiertas de libros) presenta un riesgo de choque ácido bajo o leve, y en algunos casos aislados el riesgo es medio.
 - *Fundación Centro Nacional del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de La Granja (Segovia)*: el ambiente en el interior del Museo Tecnológico del Vidrio presenta un riesgo de choque ácido bajo o leve y medio en algunos casos aislados. En el interior de la biblioteca el riesgo es bajo o leve y en el exterior el riesgo de choque ácido es alto.

- *Museo Naval (Madrid)*: el ambiente en el interior del museo (espacios expositivos) presenta un riesgo de choque ácido bajo; en el interior de vitrinas el riesgo es bajo o medio. En el exterior el riesgo es bajo o alto dependiendo de las condiciones meteorológicas estacionales.
- *Domicilios particulares en las Comunidades de Madrid y de Castilla-La Mancha*: el ambiente exterior tanto en las ubicaciones del casco urbano de Madrid capital como en las ubicaciones suburbanas de las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha presenta un riesgo de choque ácido alto.

A partir de los resultados de las mediciones efectuadas en los entornos estudiados, se pueden extraer conclusiones de carácter general sobre el riesgo que suponen las condiciones ambientales y los modos expositivos sobre la conservación del Patrimonio Cultural:

15. Las condiciones ambientales en prácticamente todas las posiciones de exterior evaluadas, se pueden considerar de riesgo de cara a la conservación preventiva de los bienes culturales. Por ello se hace necesario un control del aire para la ventilación y acondicionamiento, bien manualmente o mediante sistemas automatizados.
16. La calidad del aire y el riesgo de choque ácido en el interior de vitrinas, librerías y, en general, en espacios expositivos de dimensiones reducidas, depende en gran medida de la naturaleza de los materiales expuestos y de los materiales que conforman dicho espacio, estableciéndose en algunos casos efectos sinérgicos que pueden perjudicar la correcta conservación de los bienes culturales.
17. La evaluación periódica de las condiciones ambientales y riesgo de choque ácido en espacios de interés patrimonial (en interiores y exteriores) supone una herramienta útil e innovadora que contribuye a su conservación preventiva, ya que informa anticipadamente de los procesos que se pueden desencadenar o que han comenzado a hacerlo, y facilita la toma de decisiones al respecto, sea en sentido corrector o en acciones de conservación curativa (restauración).

6. PROYECCIÓN FUTURA DE LA INVESTIGACIÓN, BENEFICIOS CONCRETOS Y APLICACIONES POTENCIALES

Proyección Futura

El presente trabajo de investigación se ha extendido a un ámbito amplio dentro de los intereses científicos relacionados con el Patrimonio Cultural y su conservación. La tendencia actual en los organismos gestores del Patrimonio es la implementación, en la medida que la disponibilidad económica lo permite, de nuevos procedimientos de evaluación y control enfocados a una conservación integral tan efectiva como respetuosa. En este sentido los sensores desarrollados en este trabajo están en línea con las demandas de la sociedad actual. Sin embargo no todas las respuestas y recursos se han agotado en esta tesis que, como todos los estudios de esta naturaleza, tiene que terminar aun dejando vías abiertas a investigaciones ulteriores. A continuación se comentan algunos posibles aspectos de la investigación futura directamente heredera de los resultados y conclusiones alcanzados.

La miniaturización de los sensores (y de la unidad portátil de medida) es un objetivo interesante a la hora de establecer un sistema inalámbrico y remoto de evaluación ambiental, que funcionara de modo autónomo sin requerir la presencia de un operador. Los sensores se pueden miniaturizar con facilidad, ya que su respuesta óptica no se ve afectada en ninguna medida por su tamaño, en tanto éste sea suficiente para la incidencia y transmisión de un haz de luz visible de diámetro o *spot* de 1 mm. Un aspecto a investigar sería la conveniencia de preparar los sensores con un tamaño miniaturizado o de prepararlos a partir de los de tamaño normal, como los utilizados en esta tesis, por sucesivas particiones. También había que analizar las ventajas y desventajas de estos dos procedimientos alternativos de miniaturización en cuanto a validación y calibración se refiere.

Respecto al procedimiento de obtención del recubrimiento sensible sobre el sustrato de vidrio común, la industrialización de los sensores probablemente requiera plantear un método experimental de mayor rendimiento, con el fin de no desperdiciar un volumen considerable de sol en la preparación de cada serie de sensores por inmersión-extracción. Desde el punto de vista económico, y posiblemente también desde una óptica de ahorro de mano de obra y de tiempo de operación, la obtención de los recubrimientos Sol-gel por proyección del sol sobre los sustratos (*spray-coating*) sea la mejor solución. En este aspecto habría que investigar las condiciones reológicas del sol y, en su caso, modificarlas adecuadamente para que pudiera aplicarse por proyección con pistola de precisión sobre los sustratos de vidrio, de modo que formen recubrimientos del espesor y características ópticas que son necesarias para su utilización como sensores ambientales de la acidez.

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto las limitaciones de los sensores a la hora de determinar valores de pH por debajo de 5,0. Dichos valores de pH se detectan con relativa frecuencia en exteriores y sería interesante poder disponer de sensores sensibles en un intervalo ácido, por ejemplo entre pH 3,0 y 6,0. Para ello sería necesario diseñar, preparar y estudiar las características ópticas de nuevos sensores de acidez en los que la fase sensora sea sensible en medios considerablemente ácidos. Un modo sencillo de alcanzar este objetivo sería ensayar la preparación de sensores utilizando colorantes o indicadores ácido-base cuyo intervalo de viraje se sitúe en la zona ácida de la escala de pH, por ejemplo Azul de Bromofenol, Rojo Congo, Azul de Bromoclorofenol, Verde de Bromocresol, etc. Este tipo de sensores tendrían la ventaja de poder detectar los fenómenos de lluvia ácida y deposición seca

ácida, no sólo con el fin de preservar el Patrimonio Cultural, sino para cualquier otro objetivo relacionado con la preservación del medio ambiente y la salud pública. Las líneas de investigación futura que se han apuntado se han propuesto como objetivos científicos en un proyecto de investigación recientemente aprobado por la Comunidad de Madrid (Tecnologías y conservación de geomateriales del Patrimonio, Geomateriales 2, ref. S2013-MIT-2914).

Beneficios concretos

Sin duda el aspecto más relevante de los sensores ambientales desarrollados en el presente trabajo es su capacidad de detectar y determinar una precisión razonable la acidez (en general el pH) de fases gaseosas. En dichas fases gaseosas se incluye, por supuesto, el aire libre o confinado en espacios limitados de cualquier volumen, con la única limitación de la accesibilidad del sensor a la fase gaseosa en cuestión. En la misma línea hay que añadir que los sensores ambientales de acidez también son capaces de responder instantáneamente en fases líquidas (de hecho los sensores se calibran con disoluciones tampón), así como en sólidos humectados. Por lo tanto se trata de sensores universales de pH.

Otro beneficio de los sensores derivado de las características intrínsecas del recubrimiento sensible obtenido por Sol-gel es su reversibilidad óptica, propiedad que está relacionada con su capacidad de regeneración y de reutilización. Estos aspectos suponen un valor añadido de los sensores y los hacen especialmente interesantes a la hora de considerar su industrialización para cualquier aplicación concreta dentro de una filosofía de material o dispositivo de bajo coste y larga vida.

Desde el punto de vista del uso de los sensores destaca el beneficio de su inocuidad, ya que se trata de un material completamente inerte frente a la actividad biológica y microbiológica, además de estar exento por su naturaleza química de alérgenos y sustancias tóxicas en concentraciones que puedan ser perjudiciales para la salud. Su manipulación puede realizarse sin precauciones especiales, aparte de las específicas del manejo de portas de vidrio común de silicato sódico cálcico.

Los sensores son dispositivos que no precisan alimentación de ningún tipo para su funcionamiento y poseen autonomía indefinida, lo que redundará en una gran sencillez de manipulación. De hecho los sensores se pueden utilizar y han sido utilizados con seguridad y éxito por personal no especializado y no entrenado previamente.

En cuanto al coste neto de producción de los sensores, ha quedado demostrado que este es uno de sus beneficios más claros y directos. Es más, los costes estimados de producción aún podrían reducirse considerablemente para la producción de grandes series o si se adoptara el procedimiento de proyección para la obtención del recubrimiento sensible por el procedimiento Sol-gel.

Por último hay que señalar que los sensores son reciclables una vez que se ha superado su período de vida útil. Pueden depositarse en los contenedores comunes de recogida de casco de vidrio con la seguridad de que son compatibles con los vidrios de uso doméstico, ya que los sustratos de los sensores son de vidrio común de silicato sódico cálcico y el recubrimiento sensible es ponderalmente despreciable. Además, el recubrimiento es inocuo porque es

esencialmente sílice pura, la sustancia más frecuente en la corteza terrestre. En cuanto a la fase sensible de Rojo de Clorofenol, su proporción porcentual es despreciable y, en cualquier caso, se descompondría a temperaturas inferiores a 350°C durante la calcinación y posterior fusión del casco de vidrio, que se lleva a cabo a temperaturas muy superiores.

Aplicaciones potenciales

La aplicación inmediata de los sensores ambientales de acidez en la conservación preventiva del Patrimonio Cultural es el concepto que ha impulsado el presente estudio y bajo cuyo interés se han llevado a cabo los trabajos de campo aquí recogidos. Evidentemente la conservación de los bienes culturales, y en general la preservación del Patrimonio Cultural, puede parecer una parcela pequeña y desligada de los intereses industriales y comerciales de la sociedad contemporánea. Sin embargo, la concienciación global a causa de la identidad histórica y cultural se liga cada vez más a la conservación de todo lo que formó parte de la andadura y desarrollo del ser humano en tiempos pretéritos. Por esta razón la presente tesis ha querido profundizar en la aplicación de una tecnología innovadora y eminentemente emergente de la Ciencia de Materiales en el campo de las Humanidades. De ahí su carácter multi e interdisciplinar.

Más allá de esta aplicación, que ha comenzado a ser real con los trabajos experimentales de esta tesis, los sensores ambientales de acidez encuentran muchas otras aplicaciones potenciales en el ámbito industrial, doméstico, medioambiental, etc.

Los sensores pueden ser de gran utilidad para la detección de humos y emisiones gaseosas de características ácidas, por ejemplo en fábricas, estaciones de control de vehículos, evaluación de instalaciones de calefacción y de otro tipo de combustiones, etc. (detección en fase gaseosa).

En el ámbito doméstico los sensores pueden usarse rutinariamente para comprobar el pH de piscinas y acuarios, de suelos en jardines y en recipientes para plantas, etc. (detección en fase líquida y en sólidos humectados). Respecto a la preservación del medio ambiente y control de la contaminación, los sensores serían muy útiles para evaluar la presencia de especies ácidas en entornos urbanos, suburbanos e industriales; detección de zonas de riesgo por choque ácido (lluvia ácida y deposición seca ácida); y establecimiento de mapas de dichas zonas (detección en fase gaseosa).

En cuanto al sector industrial y productivo, los sensores de acidez podrían implementarse en todas aquellas operaciones, procesos y controles en los que es necesario medir el pH utilizando electrodos convencionales, dentro del intervalo de sensibilidad de los sensores y con la precisión que poseen.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Plan Nacional de Conservación Preventiva. Ministerio de Cultura. Marzo **2011**.
- [2] European preventive conservation strategy. (Hacia una estrategia europea sobre conservación preventiva). Resolución de Vantaa (Finlandia), 21-22 septiembre **2000**.
- [3] Blades, N.; Oreszczyn, T.; Bordass, B.; *et al.* Guidelines on pollution control in heritage buildings. The Council for Museums, Archives and Libraries. University College London, UK. **2000**.
- [4] Comunidad de Andalucía. Normas de calidad acústica. Capítulo 1^o. Límites admisibles de ruidos y vibraciones. *Decreto 326/2003 BOJA* 18 de diciembre de **2003**, 243.
- [5] Villegas Broncano, M.A.; Fernández Navarro, J.M^a. Preparación de vidrios de silicatos alcalinos por el método sol-gel. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **1987**, 26 (2), 99-108.
- [6] Klein, L.C. Sol-gel glass technology. A review. *Glass Ind.* **1981**, 1, 14-17.
- [7] Dislich, H. Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application. *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, 57 (3), 371-388.
- [8] Sakka, S.; Kamiya, K. Glasses from metal alcoholates. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 42 (1-3), 403-422.
- [9] Mukherjee, S. P.; Zarzycki, J.; Traverse, J.P. A comparative study of "gels" and oxide mixtures as starting materials for the nucleation and crystallization of silicate glasses. *J. Mater. Sci.* **1976**, 11, 341-355.
- [10] Phalippou, J.; Prassas, M.; Zarzycki, J. Étude comparative des hydrogels et des gels organometalliques en vue d'obtenir des verres. *Verres Réfract.* **1981**, 35 (6), 975-982.
- [11] Rabinovich, E.M.; McChesney, J.B.; Johnson Jr., D.W.; *et al.* Sol-gel preparation of transparent silica glass. *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63 (1-2), 155-161.
- [12] Yoldas, B.E. Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *J. Mater. Sci.* **1977**, 12, 1203-1208.
- [13] Yoldas, B.E. Monolithic glass formation by chemical polymerization. *J. Mater. Sci.* **1979**, 14, 1843-1849.
- [14] Weinberg, M.C.; Neilsol, G.F. Phase separation behavior of a metal-organic derived sodium silicate glass. *J. Mater. Sci.* **1978**, 13, 1206-1216.
- [15] Wood, D.L.; Rabinovich, E.M.; Johnson Jr., D. W.; *et al.* Preparation of high-silica glasses from colloidal gels: III, Infrared spectrophotometric studies. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 66 (10), 693-699.
- [16] Villegas, M.A.; Fernández Navarro, J.M^a. Caracterización de geles $5R_2O.95SiO_2$ mediante medidas de conductividad eléctrica y espectroscopía de Infrarrojo próximo. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **1987**, 26 (4), 235-242.
- [17] Yamane, M.; Aso, S.; Okano, S.; *et al.* Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel. *J. Mater. Sci.* **1979**, 14, 607-611.
- [18] Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63 (1-2), 1-11.
- [19] Sakka, S.; Kamiya, K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48 (1), 31-46.

- [20] Puyané, R.; James, P.F.; Rawson, H. Preparation of silica and soda-silica glasses by the sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 41 (1), 105-115.
- [21] Nogami, M.; Moriya, Y. Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 37 (2), 191-201.
- [22] Assink, R.A.; Kay, B.D. ^1H NMR studies of the sol-gel transition. *Mater. Res. Soc. Symp. P.* **1984**, 32, 301-306.
- [23] Mukherjee, S.P. Sol-gel processes in glass science and technology. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 42 (1-3), 477-488.
- [24] Melde, B.J.; Johnson, B.J.; Charles, P.T. Mesoporous silicate materials in sensing. *Sensors* **2008**, 8 (8), 5202-5228.
- [25] Estella, J.; Echevarria, J.C.; Laguna, M.; et. al. Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol: TEOS and water: TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 353 (3), 286-294.
- [26] Nogami, M.; Abe, Y. Sm^{2+} -doped silicate glasses prepared by a sol-gel process. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65 (10), 1227-1229.
- [27] Papkovsky, D.B.; Ovchinnikov, A.N.; Ogurtsov, V.I.; et. al. Biosensors on the basis of luminescent oxygen sensor: the use of microporous light-scattering support materials. *Sensor Actuat. B-Chem.* **1998**, 51 (1-3), 137-145.
- [28] Jerónimo, P.C.A.; Araújo, A.N.; Conceicao, M.; et. al. Flow-trough sol-gel optical biosensor for the colorimetric determination of acetazolamide. *Analyst* **2005**, 130 (8), 1190-1197.
- [29] Jerónimo, P.C.A.; Araujo, A.N.; Conceicao, M.; et. al. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. *Talanta* **2007**, 72 (1), 13-27.
- [30] Orellana, G.; Haigh, D. New trends in fiber-optic chemical and biological sensors. *Curr. Anal. Chem.* **2008**, 4 (4), 273-295.
- [31] Villegas, M.A.; Pascual, L. Sol-gel silica coatings doped with a pH-sensitive chromophore. *Thin Solid Films.* **1999**, 351 (1-2), 103-108.
- [32] Zusman, R.; Rottman, C.; Ottolenghi, M.; et. al. Doped sol-gel glasses as chemical sensors. *J. Non-Cryst. Solids.* **1990**, 122 (1), 107-109.
- [33] Shahriari, M.R.; Ding, J.Y. Doped sol-gel films for fiber optic chemical sensors. L.C. Klein (Ed.). *Sol-gel Optics: Processing and Applications. Kluwer Academic Publishers. Norwell*, **1994**, 279-302.
- [34] McCraith, B.D.; Mc Donagh, C.M.; O'Keeffe, G.; et. al. Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors. *Sensor Actuat. B-Chem.* **1995**, 29 (1-3), 51-57.
- [35] Bescher, E.; Mackenzie, J.D. Hybrid organic-inorganic sensors. *Mater. Sci. Eng.* **1998**, 6 (2-3), 145-154.
- [36] Wencel, D.; Higgins, C.; Guckian, A.; et. al. Novel hybrid sol-gel materials for smart sensor window. *Opto-Ireland 2005: Optical sensing and Spectroscopy. Book Series: Proc. Soc. Photo-Optical Instr. Eng. (SPIE) Vol. 5826, (2005)*, 696-705.

- [37] Babor, J.A.; Ibarz Aznárez, J. Química general moderna. Manuel Marín y Cía. Editores. 6ª edición. Barcelona. **1959**.
- [38] Villegas, M.A.; Garcia, M.A.; Paje, S.E.; *et. al.* Incorporation and optical behaviour of 4-dimethylaminazobenzene in sol-gel silica thin coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22 (9-10), 1475-1482.
- [39] Montero Zeledón, E.F. Espectroscopía óptica de recubrimientos sol-gel de sílice sensibilizados con moléculas orgánicas. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense de Madrid. **2004**.
- [40] Suah, F.B.M.; Ahmad, M.; Taib, M.N. Applications of artificial neural network on signal processing of optical fibre pH sensor based on bromophenol blue doped with sol-gel film. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2003**, 90 (1-3), 182-188.
- [41] Zaggout, F.R. Encapsulation of bromocresol green pH indicator into a sol-gel matrix. *J. Disper. Sci Technol.* **2005**, 26 (6), 757-761.
- [42] Kowada, Y.; Ozeki, T.; Minami, T. Preparation of silica-gel film with pH indicators by the sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2005**, 33 (2), 175-185.
- [43] Wang, E.; Chow, K.F.; Wang, W.; *et. al.* Optical sensing of HCl with phenol red doped sol-gels. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 534 (2), 301-306.
- [44] Zaggout, F.R.; El-Ashgar, N.M.; Zourab, S.M.; *et.al.* Encapsulation of methyl orange pH-indicator into a sol-gel matrix. *Mater. Lett.* **2005**, 59 (23), 2928-2931.
- [45] Zaggout, F.R.; El-Fattah, A.; Qaraman, A.; *et. al.* Spectrophotometric studies of entrapped thymol phtalein pH indicator into sol-gel matrix. *J. Disper. Sci. Technol.* **2006**, 27 (7), 1003-1007.
- [46] Zaggout, F.R. Entrapment of phenol red pH indicator into a sol-gel matrix. *Mater. Lett.* **2006**, 60 (8), 1026-1030.
- [47] Jurmanovic, S.; Kordic, S.; Steinberg, M.D.; *et. al.* Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol-gel hybrid materials. *Thin solid Films.* **2010**, 518 (8), 2234-2240.
- [48] Yari, A.; Dinarvand, M. Sol-gel film doped with Bromopyrogallol Red as a highly sensitive sensing element for a new pH optical sensor. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, 8 (4), 1091-1097.
- [49] Capeletti, L.B.; Radtke, C.; Dos-Santos, J.H.Z.; *et. al.* On the interaction of encapsulated pH indicator species within a silica matrix produced by three sol-gel routes. *Colloids Surface A* **2011**, 392 (1), 256-263.
- [50] El Nahhal, I.M.; Zourab, S.M.; Kodeh, F.S.; *et. al.* Sol-gel encapsulation of Cresol Red in presence of surfactants. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2012**, 62 (2), 117-125.
- [51] Chauhan, S.S.; Jasra, R.V.; Sharma, A.L. Phenol Red dye functionalized nanostructured silica films as optical filters and pH sensors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (31), 10381-10389.
- [52] Safronov, V.V.; Strelov, V.I.; Krivonogova, N.V.; *et. al.* Sol-gel films with immobilized acid-base indicators. *J. Surf. Investig.-X-Ra.* **2012**, 6 (6), 985-989.

- [53] Ryder, A.G.; Power, S.; Glynn, T.J. Fluorescence-lifetime-based pH sensing using resorufin. *Opto-Ireland 2002: Optics and photonics technologies and applications, Pts 1 and 2*. Book Series: *Proc. Soc. Photo-Optical Instr. Eng. (SPIE)* **2003**, 4876, 827-835.
- [54] Ertekin, K.; Karapire, C.; Alp, S.; *et. al.* Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator. *Dyes Pigments* **2003**, 56 (2), 125-133.
- [55] Niu, C.G.; Zeng, G.M.; Chen, L.X.; *et. al.* Proton "off-on" behaviour of methylpiperazinyl derivative of naphthalimide: a pH sensor based on fluorescence enhancement. *Analyst* **2004**, 129 (1), 20-24.
- [56] Montero, E.F.; Garcia, M.A.; Villegas, M.A.; *et. al.* Estudio de las propiedades ópticas de recubrimientos Sol-Gel dopados con fluoresceína en función de la concentración y del pH. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V* **2004**, 43 (1), 8-11.
- [57] Sánchez-Barragán, I; Costa-Fernández, J.M.; Sanz-Medel, A. Tailoring the pH response range of fluorescent-based pH sensing phases by sol-gel surfactants co-immobilization. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2005**, 107 (1), 69-76.
- [58] Liang, J.G.; Song, C.H.; He, Z.K. Development and characterization of novel fluorescence pH nanosensor. *Chinese J. Anal. Chem.* **2005**, 33 (8), 1119-1121.
- [59] Li, Z.Z.; Niu, C.G.; Zeng, G.M.; *et. al.* A novel fluorescence ratiometric pH sensor based on covalently immobilized piperazinyl-1,8-naphthalimide and benzothioxanthene. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2006**, 114 (1), 308-315.
- [60] Duong, H.D.; Sohn, O.J.; Lam, H.T.; *et. al.* An optical pH sensor with extended detection range based on fluoresceinamine covalently bound to sol-gel support. *Microchem. J.* **2006**, 84 (1-2), 50-55.
- [61] Wencel, D.; Higgins, C.; Klukowska, A.; *et. al.* Novel sol-gel derived films for luminescence-based oxygen and pH sensing. *Mater. Sci.-Pol.* **2007**, 25 (3), 767-779.
- [62] Zaggout, F.R.; El-Fattah, A.; Qarraman, A.; *et. al.* Behavior of immobilized Alizarin Red S into sol-gel matrix as pH sensor. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (19-20), 4192-4195.
- [63] Montero, E.; Garcia, M.A.; Villegas, M.A., *et.al.* Spectral pH dependence of erythrosin B in sol-gel silica coatings and buffered solutions. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **2008**, 47 (1), 1-6.
- [64] Turel, M.; Cajlakovic, M.; Austin, E.; *et. al.* Direct UV-LED lifetime pH sensor base on a semi-permeable sol-gel membrane immobilized luminescent Eu^{3+} chelate complex. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2008**, 131 (1), 247-253.
- [65] Kim, H.J.; Jeong, Y.C.; Heo, J.; *et. al.* A wide-range luminescent pH sensor based on Ruthenium (II) complex. *B. Korean Chem.Soc.* **2009**, 30 (3), 539-540.
- [66] Mohammad, R.; Ahmad, M.; Daud, J.M. Development of optical pH sensor based on Curcumin reagent immobilized in sol-gel/Chitosan melamine hybrid matrices. *Sains Malaysys.* **2009**, 38 (3), 413-418.
- [67] Shi, W.Y.; He, S.; Wei, M.; *et. al.* Optical pH sensor with rapid response based on a Fluorescein-Intercalated layered double hydroxide. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20 (22), 3856-3863.

- [68] Bidmanova, S.; Hlavacek, A.; Damborsky, J.; *et. al.* Conjugation of 5(6)-carboxyfluorescein and 5(6)-carboxynaphthofluorescein with bovine serum albumin and their immobilization for optical pH sensing. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2012**, 161 (1), 93-99.
- [69] Kriltz, A.; Löser, C.; Mohr, G.J.; *et. al.* Covalent immobilization of a fluorescent pH-sensitive naphthalimide dye in sol-gel films. *J. Sol-gel Sci. Technol.* **2012**, 63 (1), 23-29.
- [70] Hiruta, Y.; Yoshizawa, N.; Citterio, D.; *et. al.* Highly durable double sol-gel layer ratiometric fluorescent pH optode based on the combination of two types of Quantum Dots and absorbing pH indicators. *Anal. Chem.* **2012**, 84 (24), 10650-10656.
- [71] Alvarado-Mendez, E.; Hernandez-Cruz, D.; Rojas-Laguna, R.; *et. al.* pH sensor based on sol-gel silica layer deposited on a plastic optical-fiber with blue bromophenol. *Book series: Proc. Soc. Photo-Optical Instr. Eng. (SPIE)* **2004**, 5579, 178-186.
- [72] Garcia-Heras, M.; Kromka, K.; Faber, J.; *et.al.* Evaluation of air acidity through optical sensors. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39 (10), 3743-3747.
- [73] Wong, L.S.; Brocklesby, W.S.; Bradley, M. Fibre optic pH sensors employing tethered non-fluorescent indicators on macroporous glass. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2005**, 107 (2), 957-962.
- [74] Carter, J.C.; Alvis, R.M.; Brown, S.B.; *et. al.* Fabricating optical fiber imaging sensors using inkjet printing technology: A pH sensor proof-of-concept. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, 21 (7), 1359-1364.
- [75] Beltran-Perez, G.; Lopez-Huerta, F.; Muñoz-Aguirre, S.; *et. al.* Fabrication and characterization of an optical fiber pH sensor using sol-gel deposited TiO₂ film doped with organic dyes. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2006**, 120 (1), 74-78.
- [76] Miao, J.; Wei, C.; Xing-Hang, J.; *et. al.* Applications of organically modified silicate films for stable optical fibre pH sensor with sol-gel film. *Chinese J. Sens. Actuat.* **2007**, 20 (3), 485-488.
- [77] Padilla-Martínez, J.P.; Santiano-Nuñez, I.; Beltran-Perez, G.; *et. al.* Optical fiber sensor for the measurement of the pH level using organic dyes deposited by the sol-gel process. *Book series: Proc. Soc. Photo-Optical Instr. Eng. (SPIE)* **2007**, 6422 (1), 64220Z.
- [78] Dong, S.; Luo, M.; Peng, G.; *et. al.* Broad range pH sensor based on sol-gel entrapped indicators on fibre optic. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2008**, 129 (1), 94-98.
- [79] Gonçalves, H.M.R.; Maule, C.D.; Jorge, P.A.S.; *et. al.* Fiber optic lifetime pH sensing based on ruthenium (II) complexes with dicarboxybipyridine. *Anal. Chim. Acta* **2008**, 626 (1), 62-70.
- [80] Khan, M.A.; Alam, S.M.; Wabaidur, S.M.; *et. al.* A fiber optic pH sensor with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol doped in silica sol-gel film. *Sensor Lett.* **2009**, 7 (1), 1-5.
- [81] Yoo, W.J.; Heo, J.Y.; Jang, K.W.; *et.al.* Measurements of spectral responses for developing fiber-optic pH sensor. *Opt. Rev.* **2011**, 18 (1), 139-143.
- [82] Jeon, D.; Yoo, W.J.; Seo, J.K.; *et. al.* Fiber-optic pH sensor based on sol-gel film immobilized with neutral red. *Opt. Rev.* **2013**, 20 (2), 209-213.
- [83] Rayss, J.; Sudolski, G. Fibre optic pH sensor with sol-gel films. *Book series: Proc. Soc. Photo-Optical Instr. Eng. (SPIE)* **2003**, 5028, 136-139.

- [84] Rayss, J.; Sudolski, G. Fiber optic sensor for broad range pH detection. *Book series: Proc. Soc. Photo-Optical Instr. Eng. (SPIE)* **2003**, 5124 (1), 32-36.
- [85] Dobmeier, K.P.; Charville, G.W.; Schoenfisch, M.H. Nitric oxide-releasing xerogel-based fiber-optic pH sensors. *Anal.Chem.* **2006**, 78 (21), 7461-7466.
- [86] Carmona, N.; Garcia-Heras, M.; Herrero, E.; *et. al.* Improvement of glassy sol-gel sensors for preventive conservation of historical materials against acidity. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **2007**, 46 (4), 213-217.
- [87] García-Heras, M.; Gil, C.; Carmona, N.; *et. al.* Optical behaviour of pH detectors based on sol-gel technology. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 540 (1), 147-152.
- [88] Carmona, N.; Villegas, M.A.; Fernández-Navarro, J.M. Optical sensors for evaluating environmental acidity in the preventive conservation of historical objects. *Sensor Actuat. A-Phys.* **2004**, 116 (3), 398-404.
- [89] Zaggout, F.R. Encapsulation on bromothymol blue pH-indicator into a sol-gel matrix. *J. Disper. Sci. Technol.* **2006**, 27 (2), 175-178.
- [90] Umemura, T.; Hotta, H.; Abe, T.; *et. al.* Slab optical waveguide high-acidity sensor based on an absorbance change of protoporphyrin IX. *Anal. Chem.* **2006**, 78 (21), 7511-7516.
- [91] Zaggout, F.R.; El-Nahhal, I.M.; Qaraman, A.E.A.; *et. al.* Behavior of thymol blue analytical pH-indicator entrapped into sol-gel matrix. *Mater. Lett.* **2006**, 60 (29-30), 3463-3467.
- [92] García, M.A.; Paje, S.E.; Villegas, M.A.; *et. al.* Preparation and characterization of calcein doped thin coatings. *Appl. Phys. A.* **2002**, 74 (1), 83-88.
- [93] Villegas, M.A.; Pascual, L.; Paje, S.E.; *et. al.* Eriochrome cyanine doped sol-gel coatings. Optical behavior against pH. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20 (10), 1621-1628.
- [94] Villegas, M.A.; Pascual, L. Chemical and optical properties of dye-doped sol-gel films. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35 (18), 4615-4619.
- [95] Herrero, E.; Carmona, N.; Llopis, J.; *et. al.* Sensitive glasslike sol-gel materials suitable for environmental light sensors. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27 (16), 4589-4594.
- [96] Carmona, N.; Herrero, E.; Llopis, J.; *et. al.* Chemical sol-gel based sensors for evaluation of environmental humidity. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2007**, 126 (2), 455-460.
- [97] Carmona, N.; Herrero-Hernandez, E.; Llopis, J.; *et. al.* Novel sol-gel reversible thermochromic materials for environmental sensors. *J. Sol-gel Sci. Techn.* **2008**, 47 (1), 31-37.
- [98] Villegas Broncano, M.A.; García Heras, M.; Peña Poza, J.; *et. al.* Sistema para la determinación de acidez ambiental y método que hace uso del mismo. Número de solicitud P201031071, concedida el 22 de noviembre de 2012. Entidades titulares: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Universidad Politécnica de Madrid.
- [99] Green, F.J. The Sigma-Aldrich handbook of stains, dyes and indicators. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, **1991**.

- [100] Peña-Poza, J.; Conde, J.F.; Palomar, T.; *et.al.* Evaluación ambiental de los fondos documentales de la biblioteca Tomás Navarro Tomás del CCHS-CSIC. *Revista Española de Documentación Científica*, **2011**, 34-1, 65-78.
- [101] Llorente-Alonso, A.; Peña-Poza, J.; de Arcas, G.; *et. al.* Interface electronic system for measuring air acidity with optical sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, **2013**, 194, 67-74.
- [102] Peña-Poza, J.; García-Heras, M.; Palomar, T.; *et. al.* Environmental evaluation with chemical sensors in the Palace Museum of Wilanów (Warsaw, Poland). *Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Sciences*, **2011**, 59-3 247-252.
- [103] Peña-Poza, J.; Conde, J.F.; Agua, F.; *et. al.* Application of sol-gel based sensors to environmental monitoring of Mauméjean stained glass windows housed in two different buildings at downtown Madrid. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*, **2013**, 52-6, 268-276.
- [104] Thickett, D.; David, F.; Luxford, N. Air Exchange rate – the dominant parameter for preventive conservation? *The Conservator*, **2006**, 29, 19-34.
- [105] García Calvo-Flores, F. Tema 9. Química de la troposfera. Contaminación atmosférica. Asignatura Química Ambiental de 4º curso de Grado en Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.
- [106] Villegas, M.A.; Fernández Navarro, J.M. Characterization of B₂O₃-SiO₂ glasses prepared via sol gel. *Journal Material Science*, **1988**, 23-7, 2464-2478.
- [107] Villegas, M.A.; Fernández Navarro, J.M. Characterization and study of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses prepared by the sol gel method. *Journal Material Science*, **1988**, 23-6, 2142-2152.
- [108] San José Martín, S. Evaluación de las condiciones ambientales mediante sensores de vidrio sol-gel en el monasterio de Santa María la Real de Nieva, Segovia. *Trabajo final de estudios defendido en la Escuela Superior del Vidrio-Real Fábrica de Cristales de la Granja*, octubre **2014**.

ANEXO I

Evolución del pH en función del tiempo de exposición en cada una de las posiciones estudiadas.

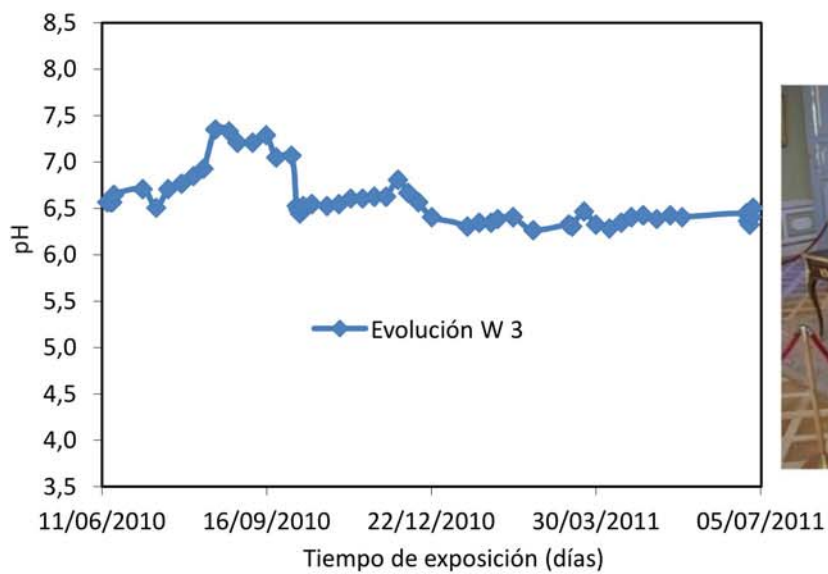
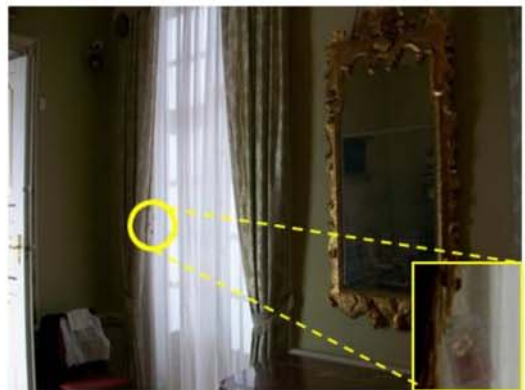
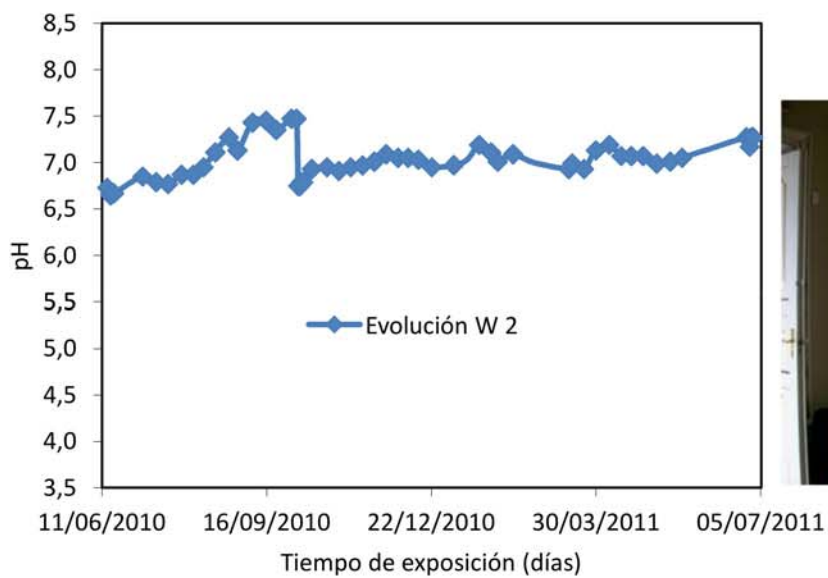
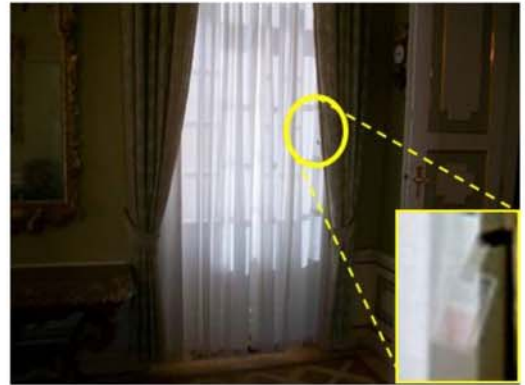
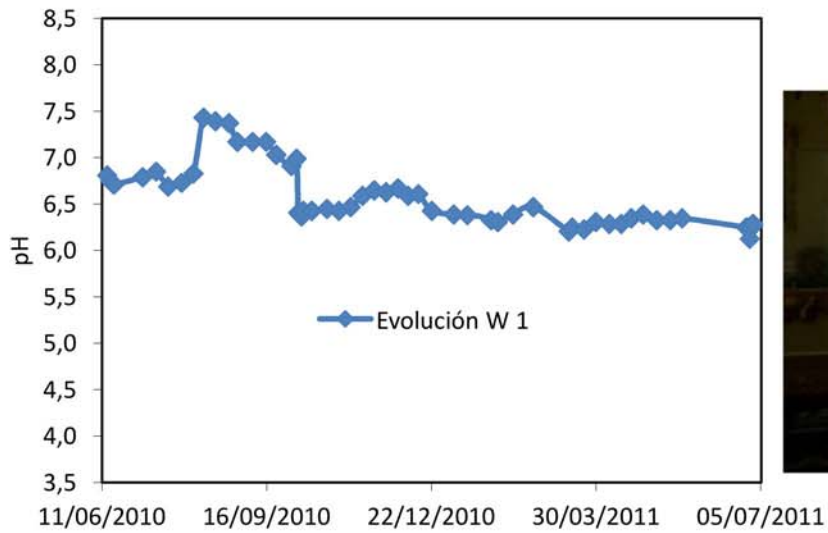
En el Anexo I se han recopilado todas las medidas de pH registradas en todas las posiciones seleccionadas de todos los lugares de interés patrimonial evaluados, así como las de las posiciones de algunos puntos de las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha.

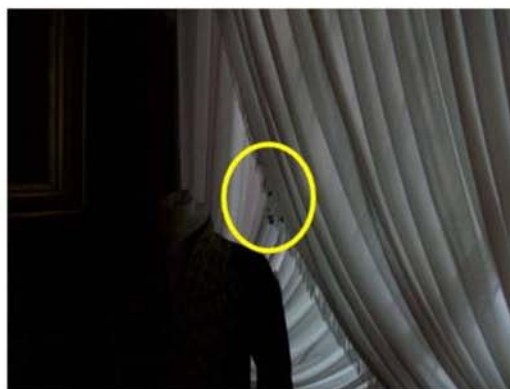
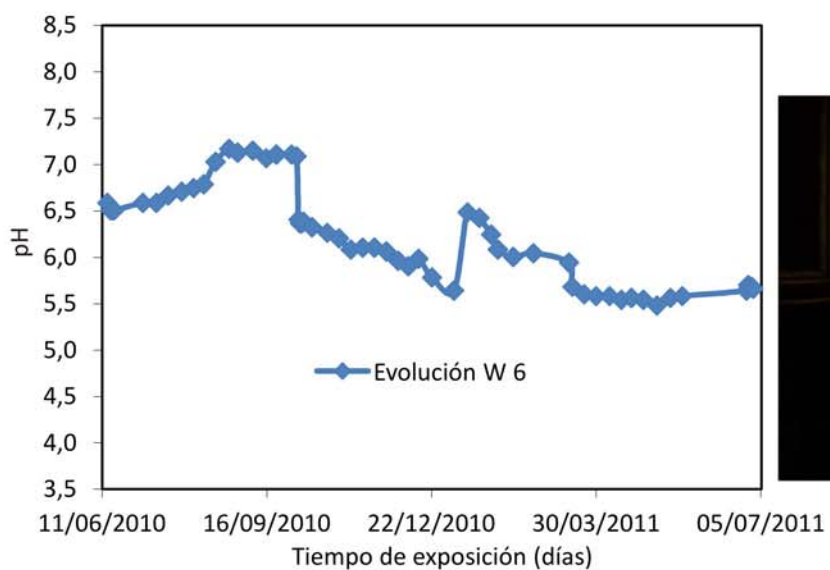
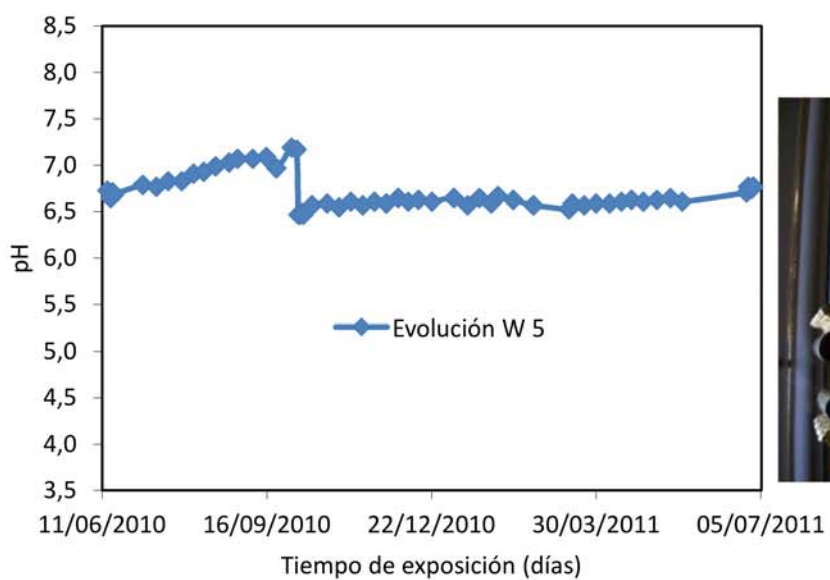
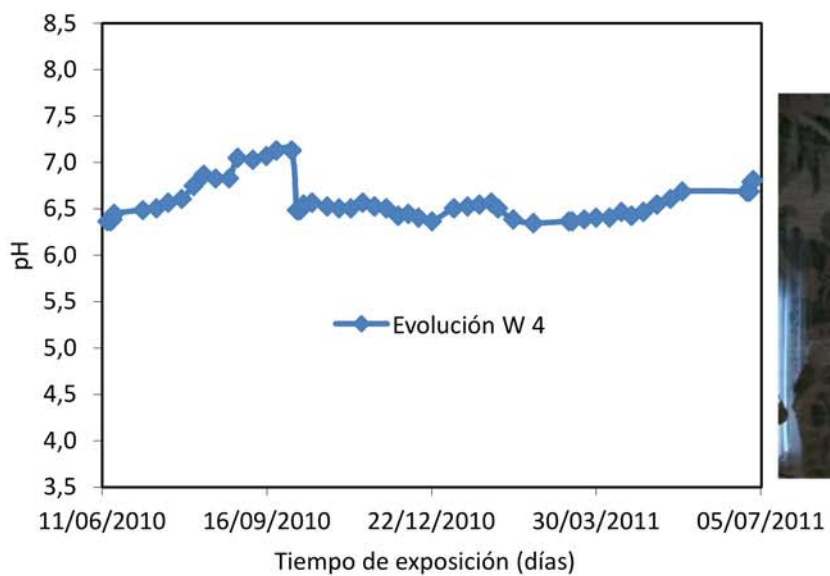
Se dispone de fotografías de la mayoría de las posiciones de los sensores. Las razones por las que no se dispone de fotografías de algunas posiciones son las siguientes: sin autorización, inaccesibilidad física, extremada baja calidad de foco y/o luminosidad (en general en los lugares de Patrimonio Cultural no está permitida la utilización de flash), y repetición de la posición (determinadas posiciones se repitieron con el fin de evaluar cambios a largo plazo o relacionados con las estaciones meteorológicas). En este último caso en el lugar de la fotografía se anota la posición correspondiente en la que se instaló el sensor la primera vez.

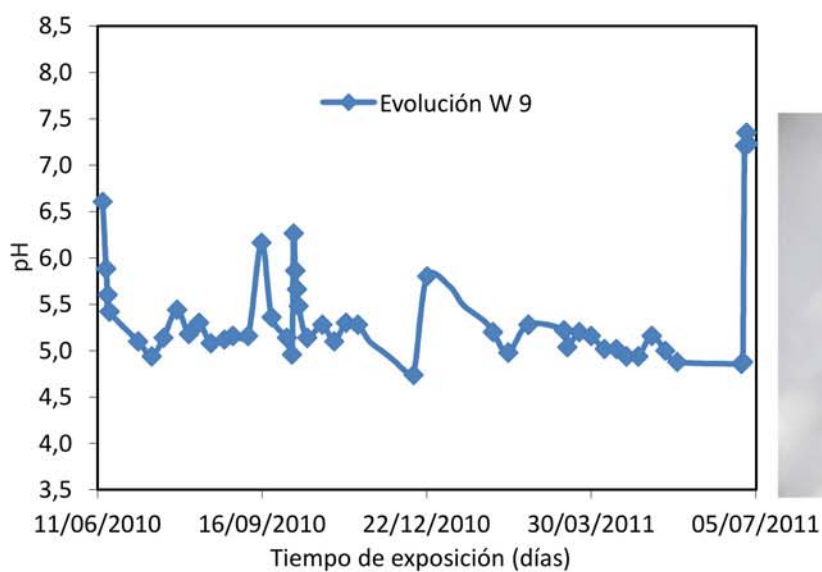
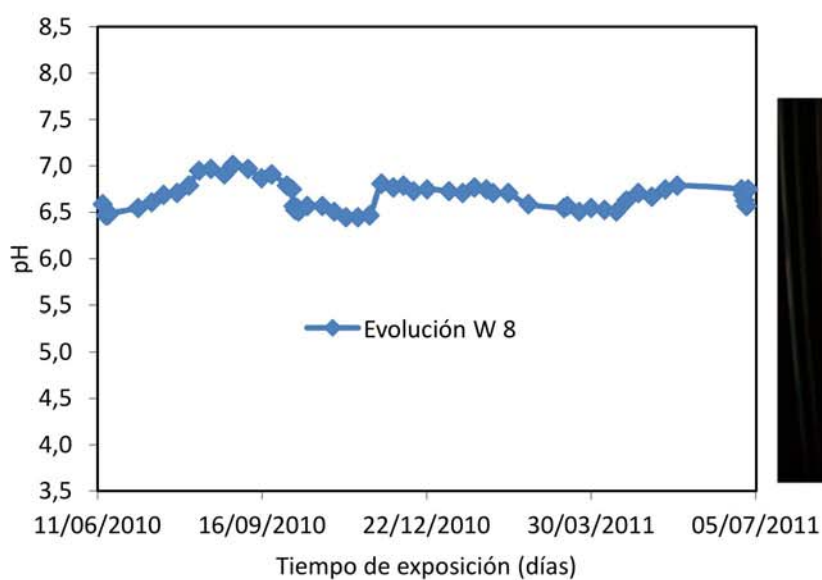
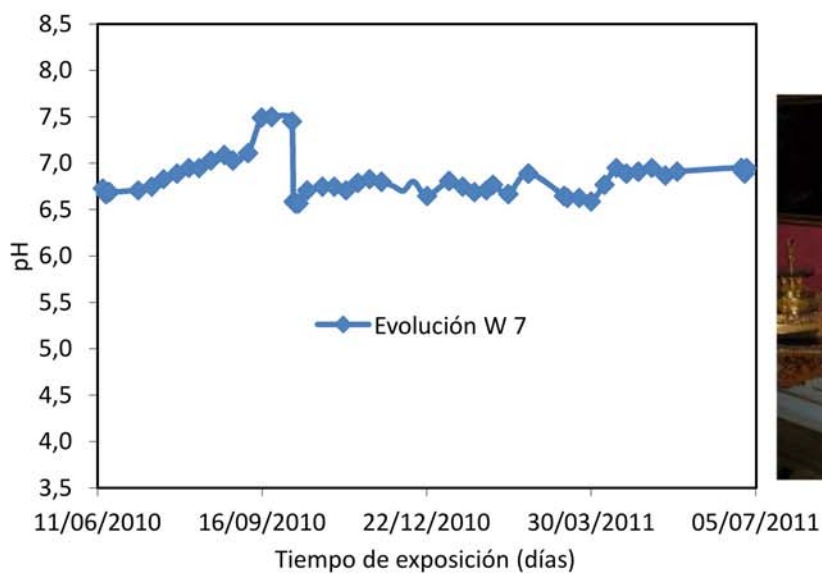
El trabajo llevado a cabo en 9 lugares de interés patrimonial y en 12 puntos urbanos/suburbanos ha comprendido, en cuanto a sensores instalados:

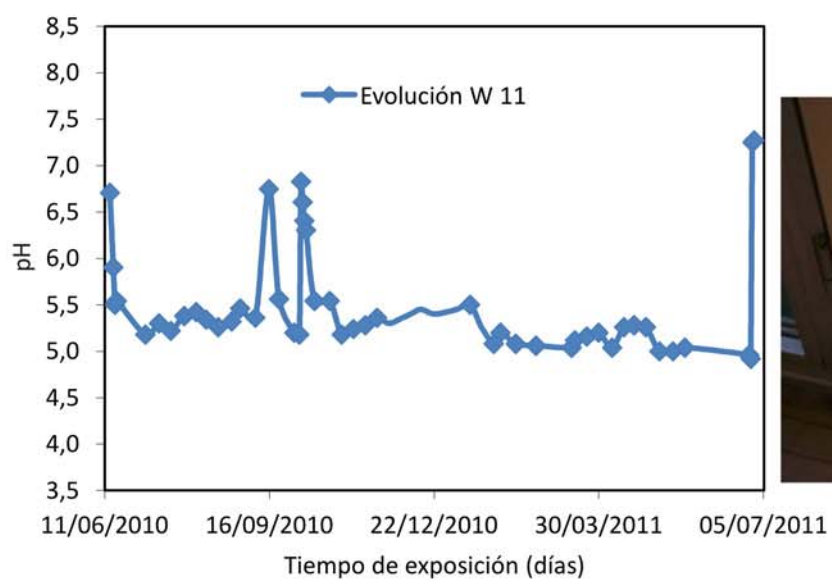
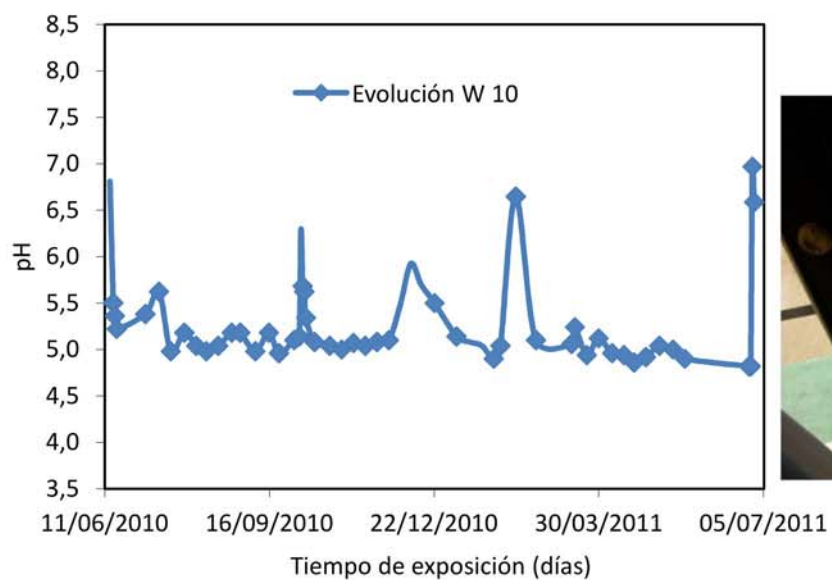
- Elaboración de 472 sensores
- 19 validaciones de calidad de sensores
- 34 calibraciones de series de sensores
- 19 evaluaciones ambientales
- Selección de 291 posiciones
- Registro de 4225 datos de pH ambiental
- 237 fotografías de posiciones seleccionadas.

Palacio Real Museo de Wilanów (Varsovia, Polonia)

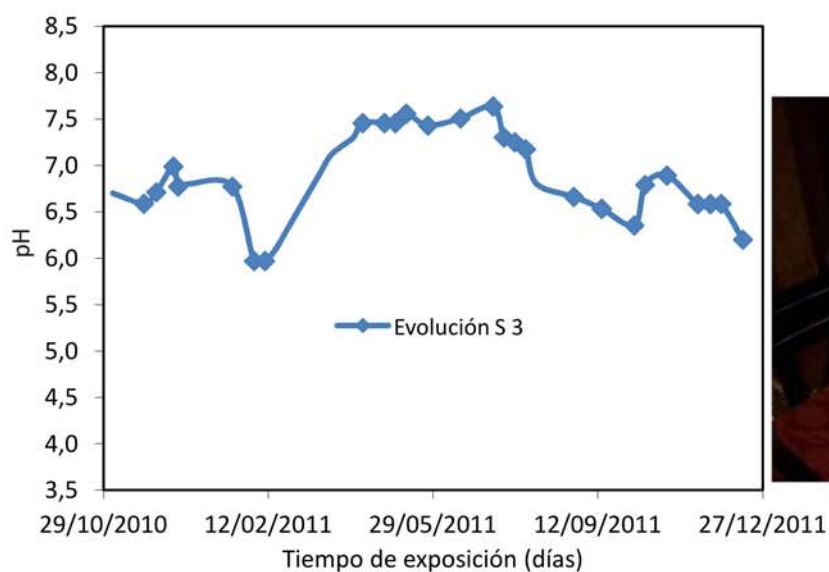
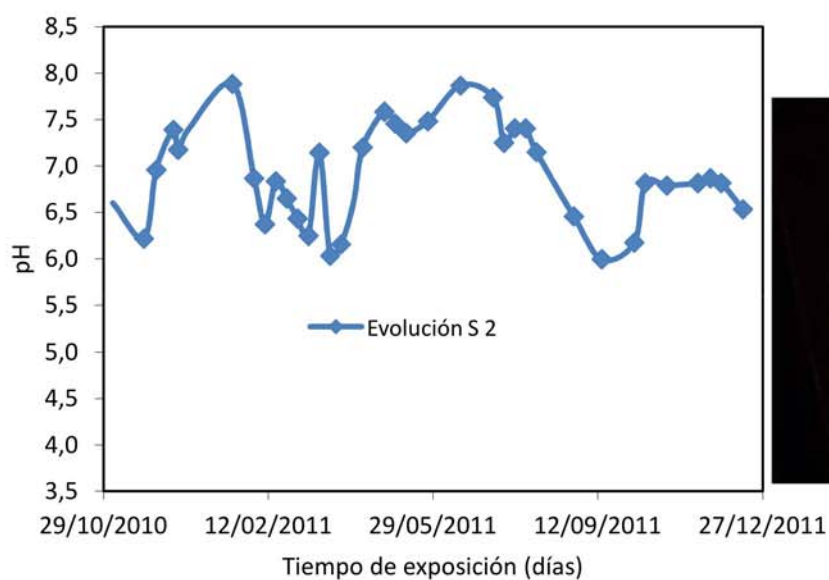
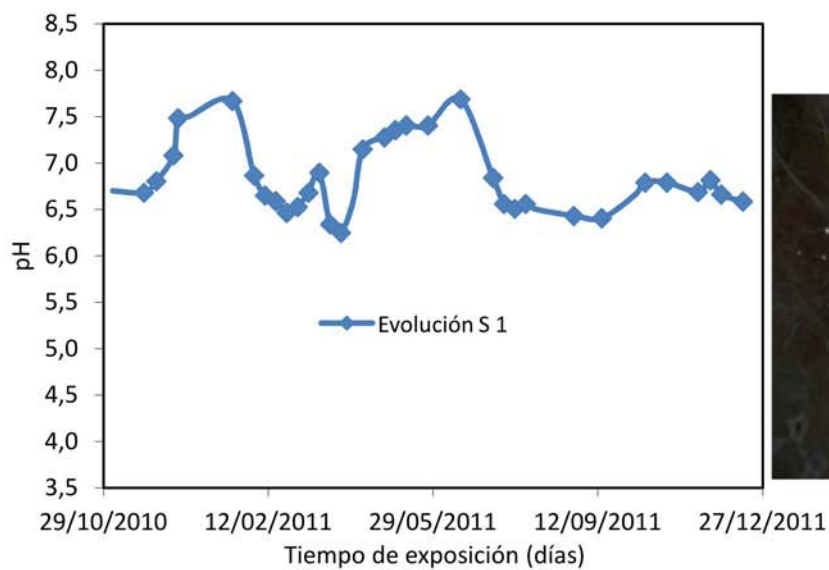


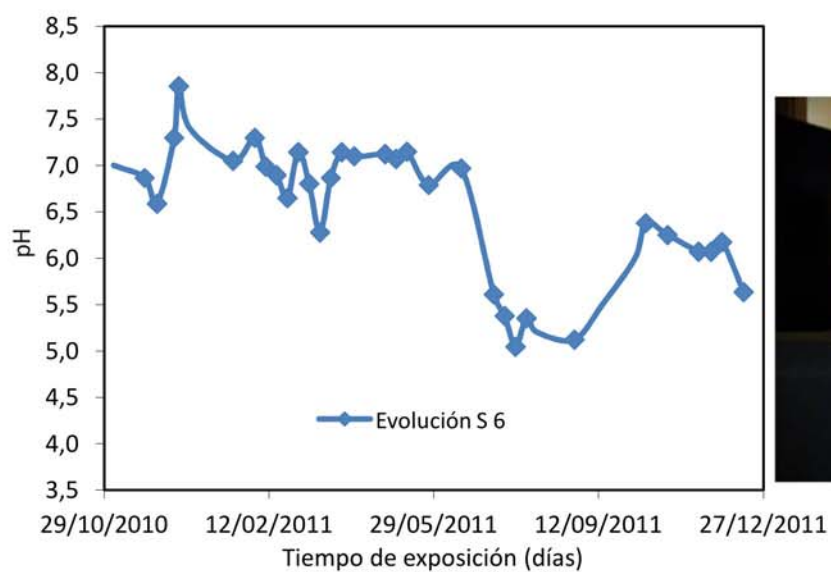
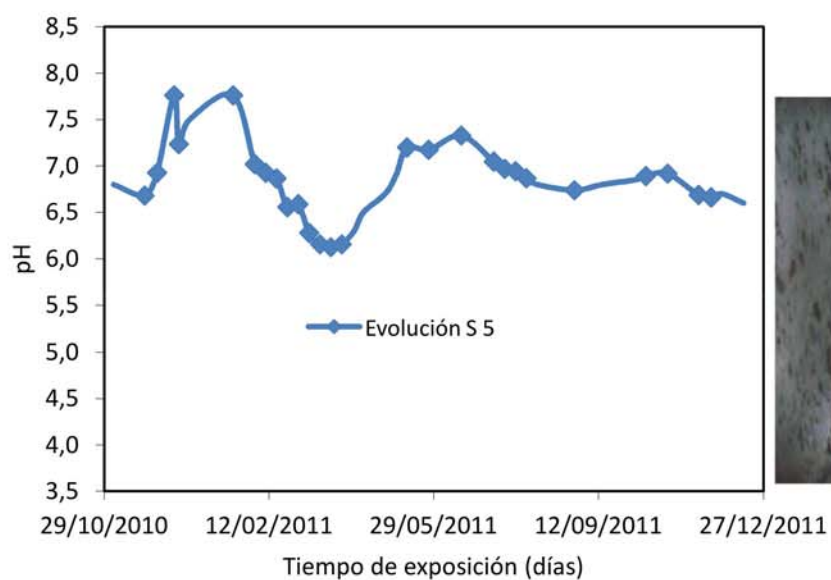
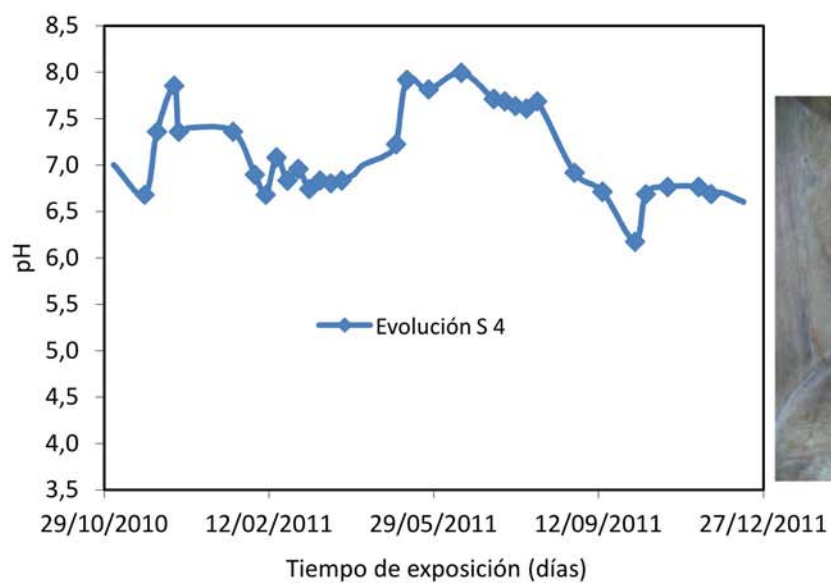


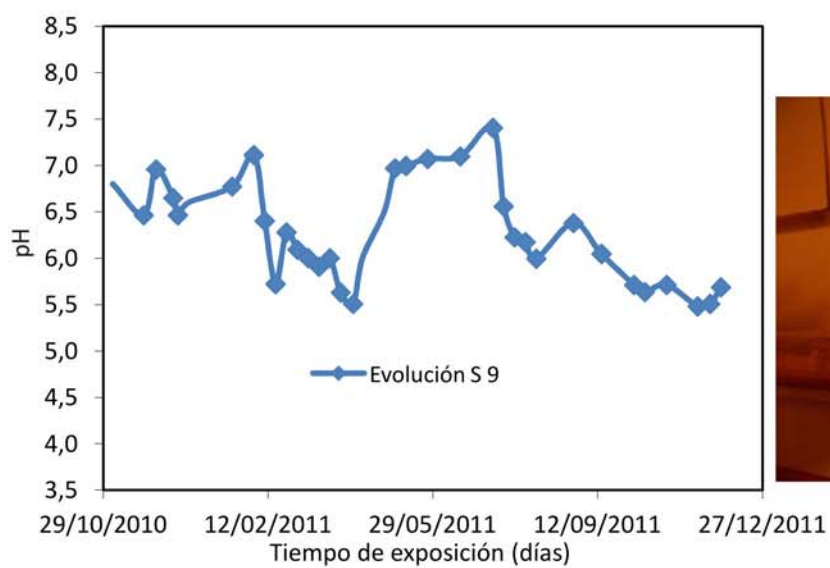
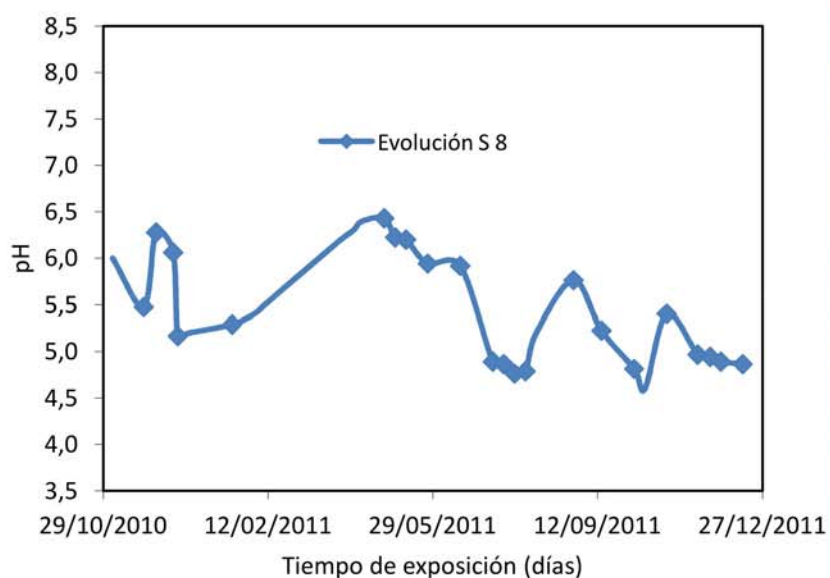
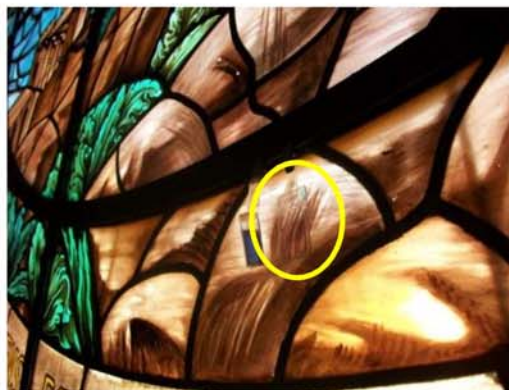
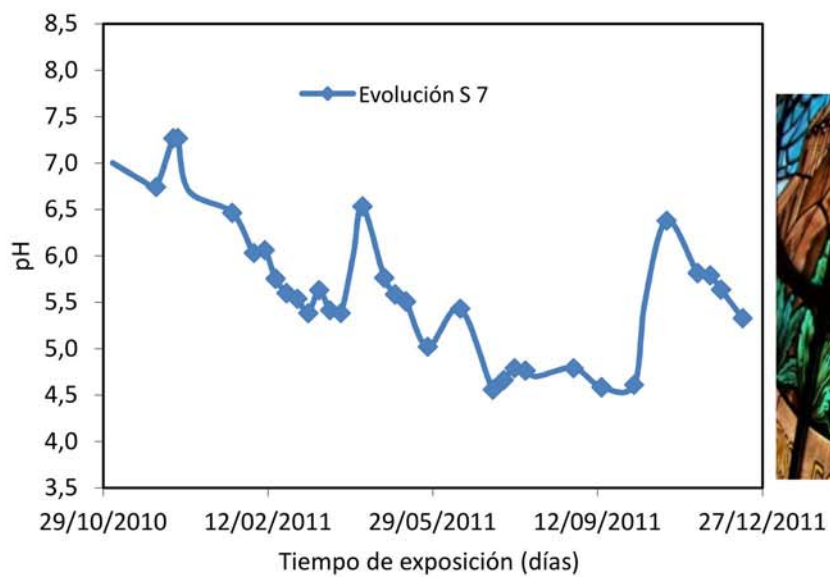


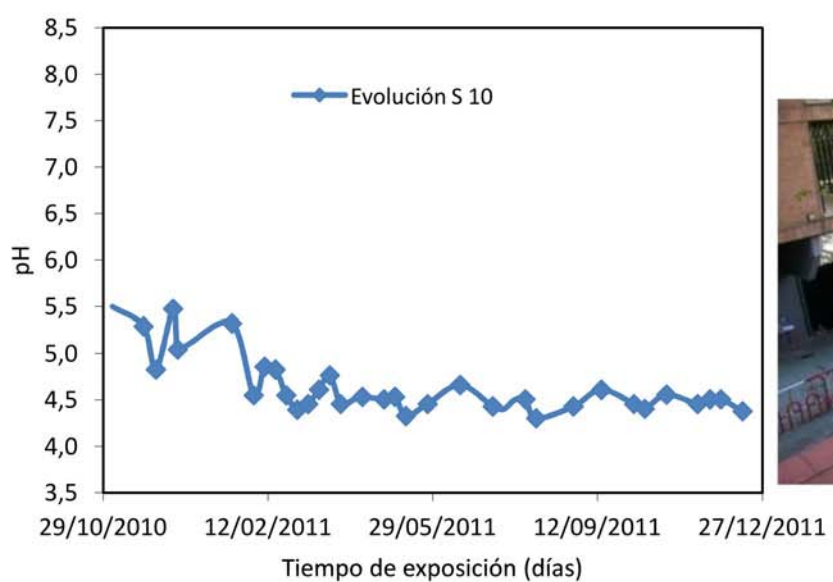


Iglesia del Espíritu Santo (Madrid)

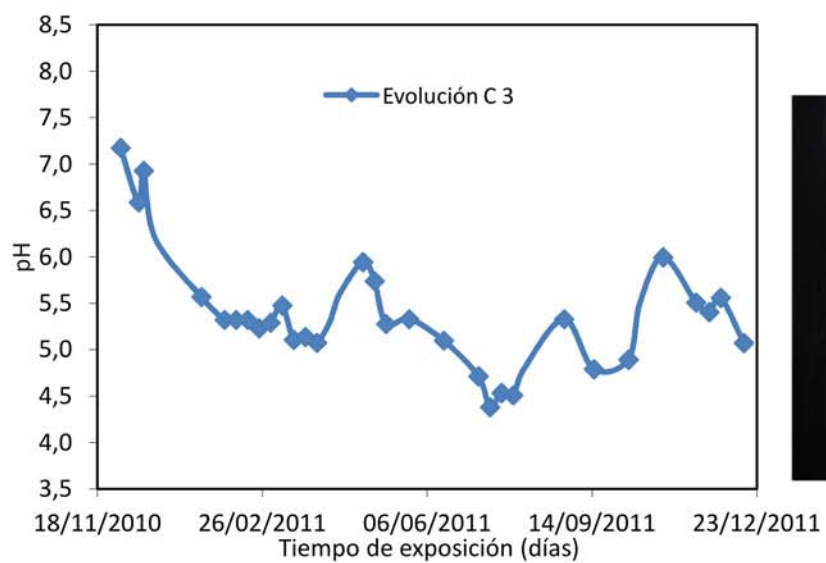
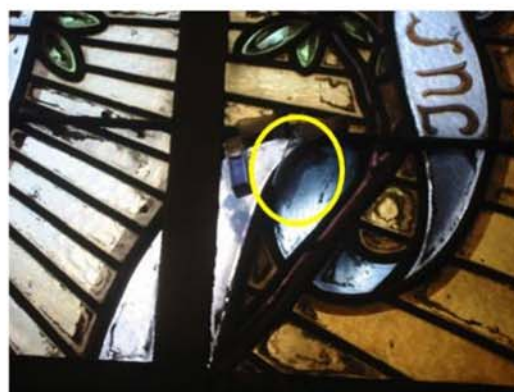
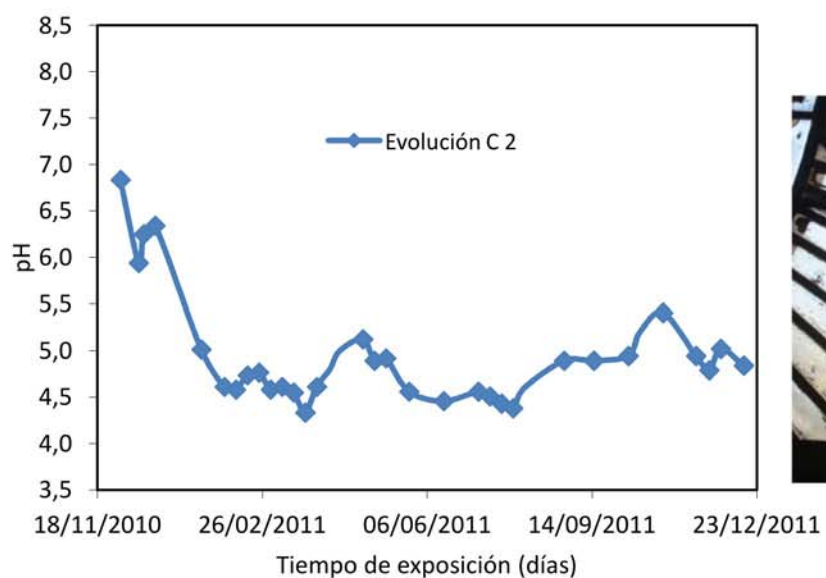
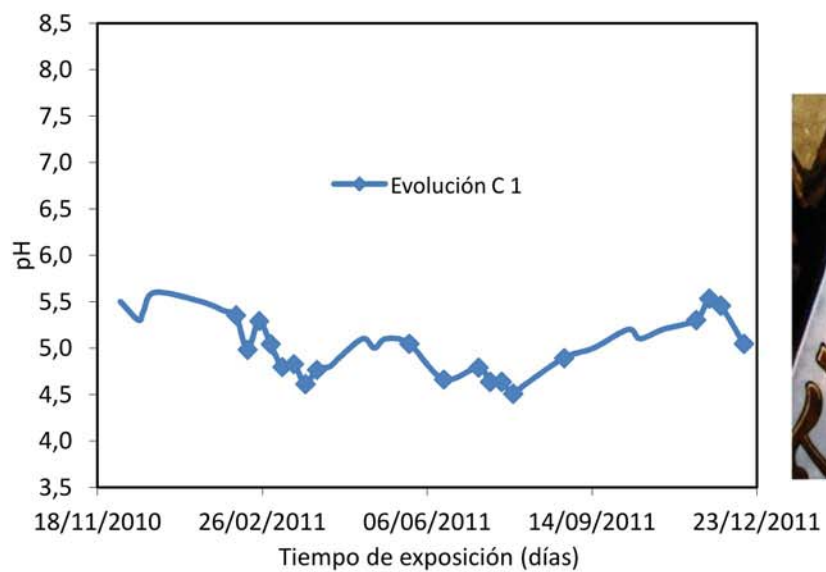


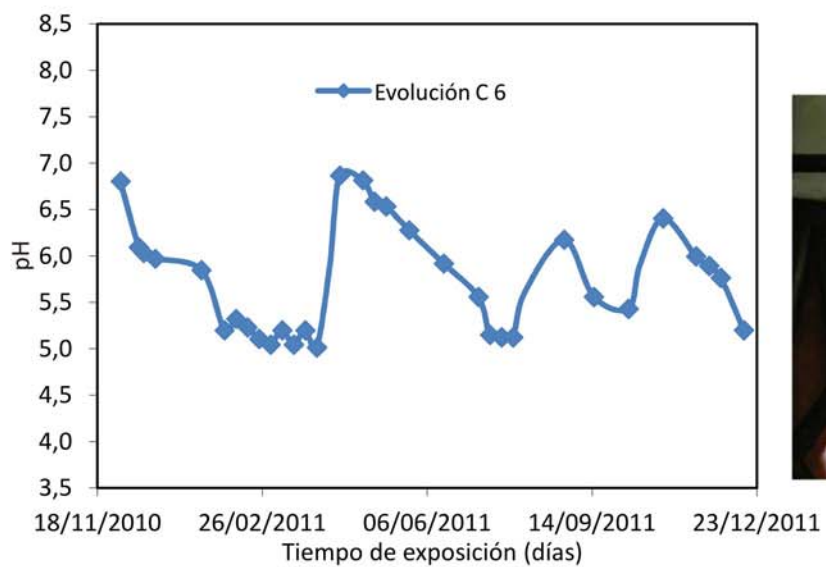
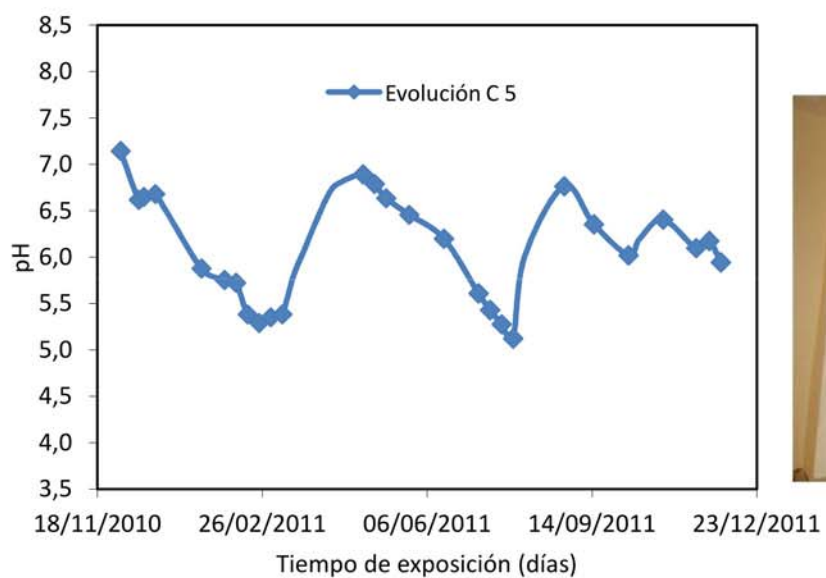
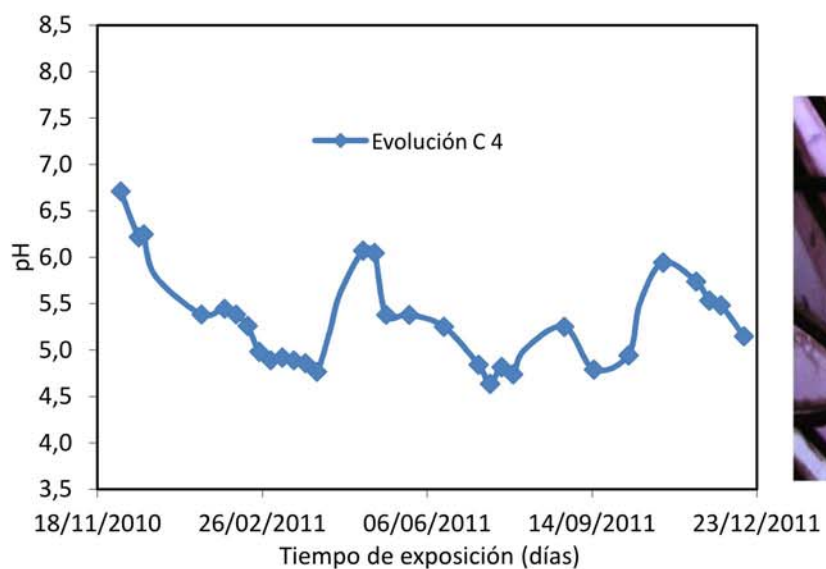


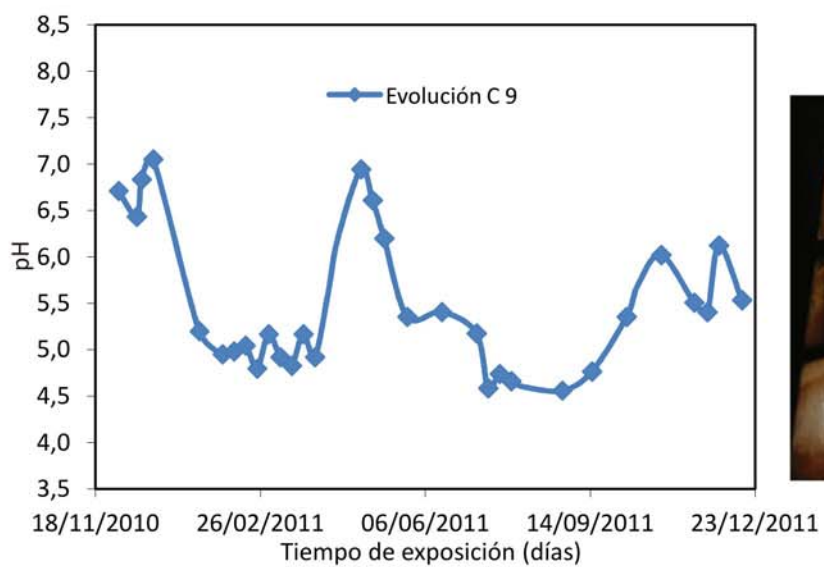
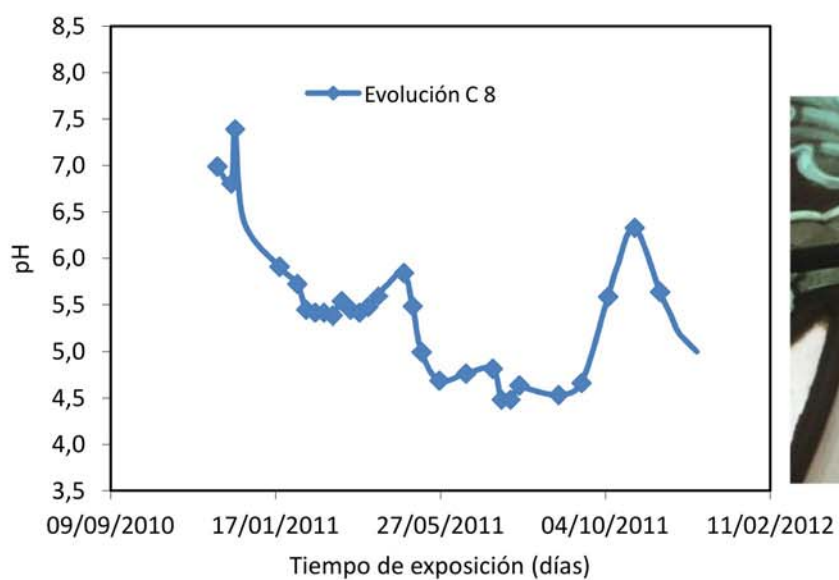
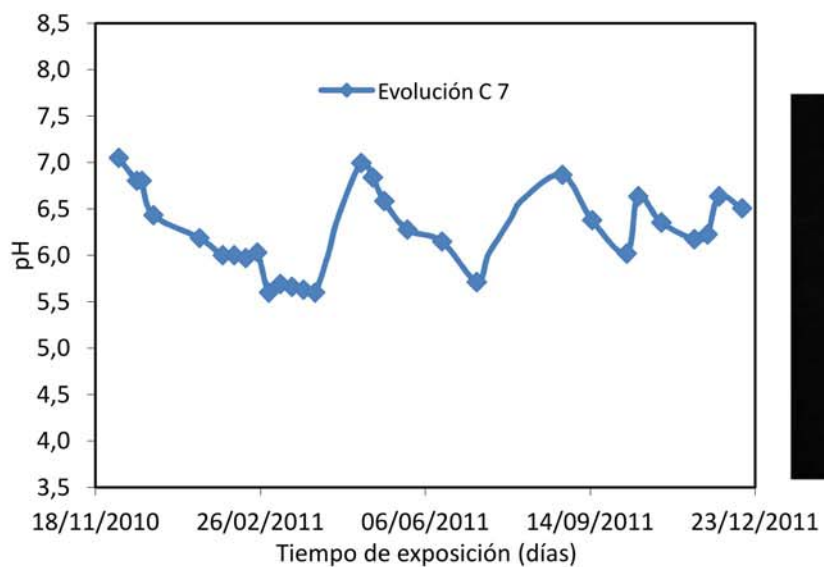


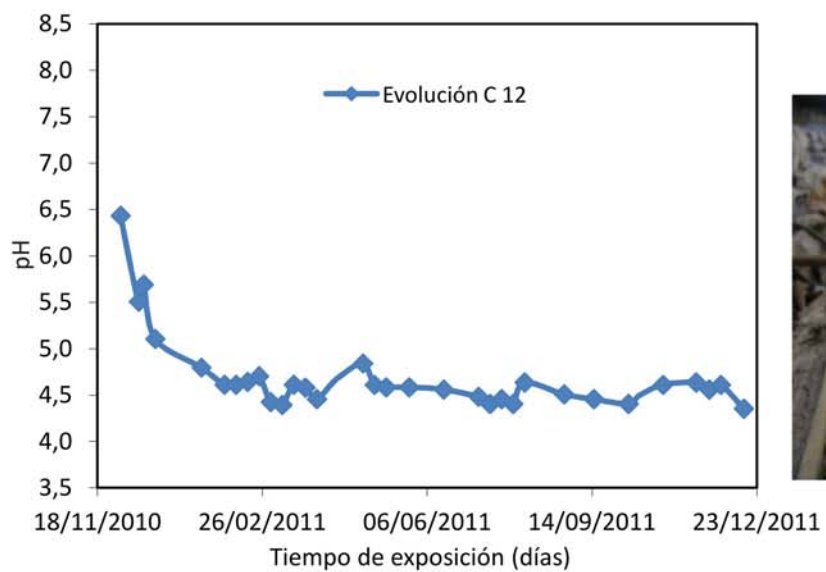
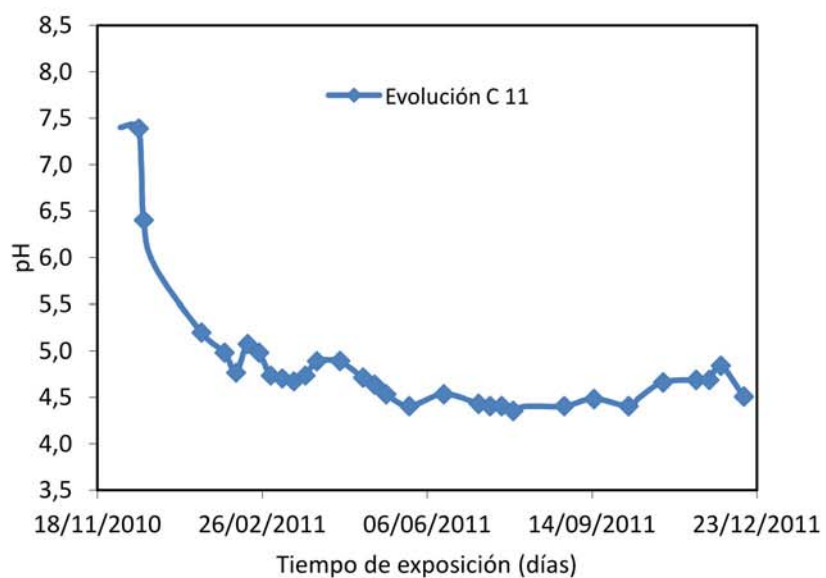
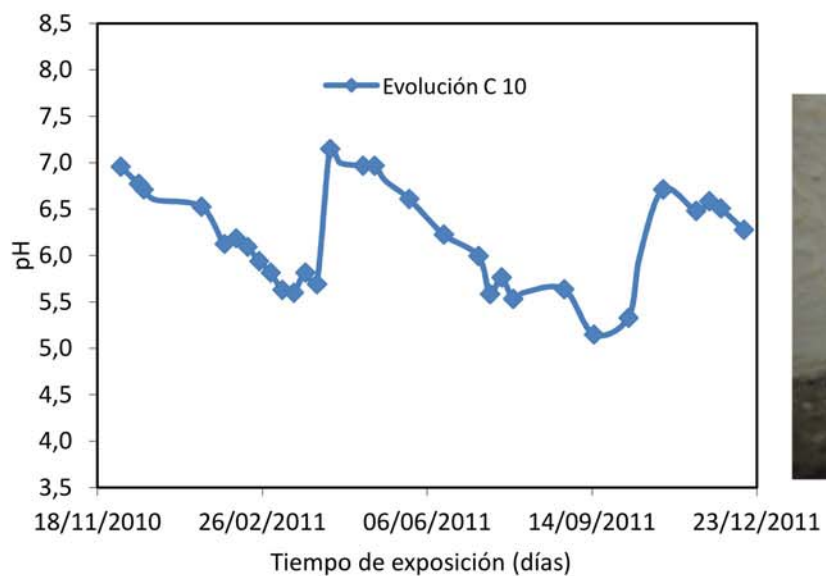


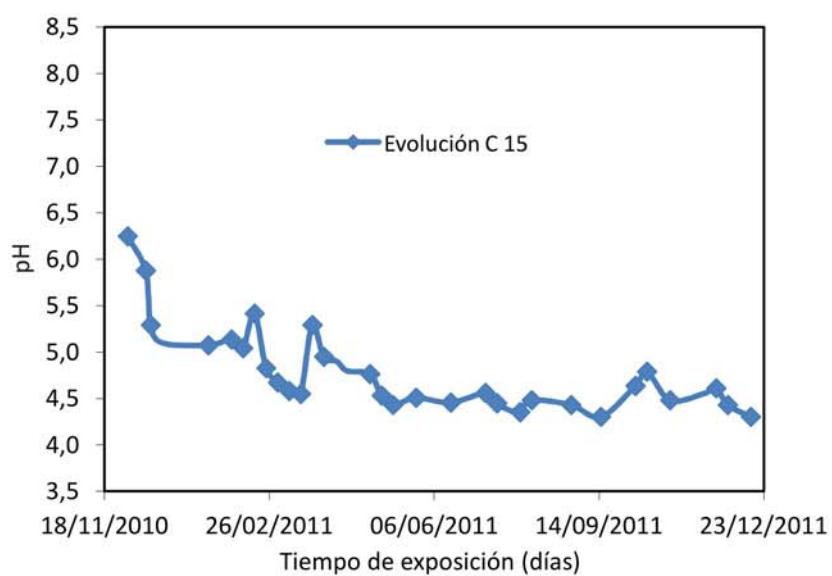
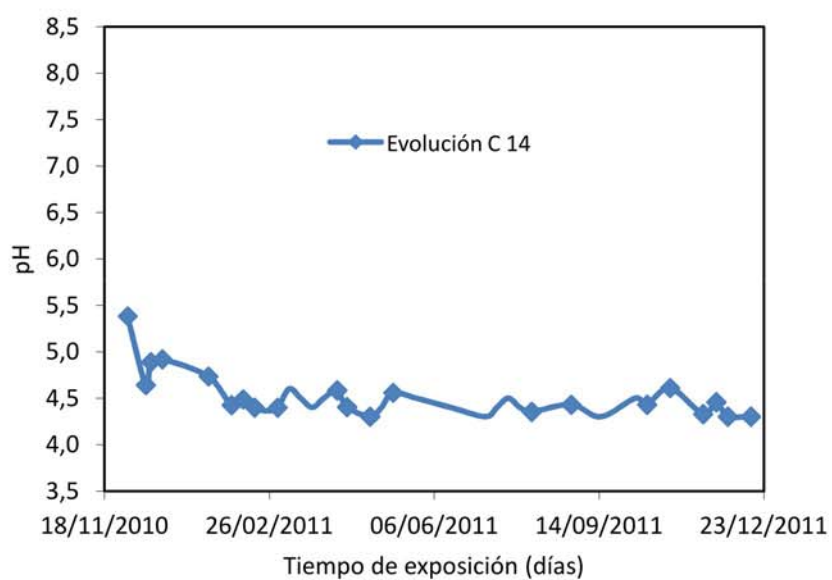
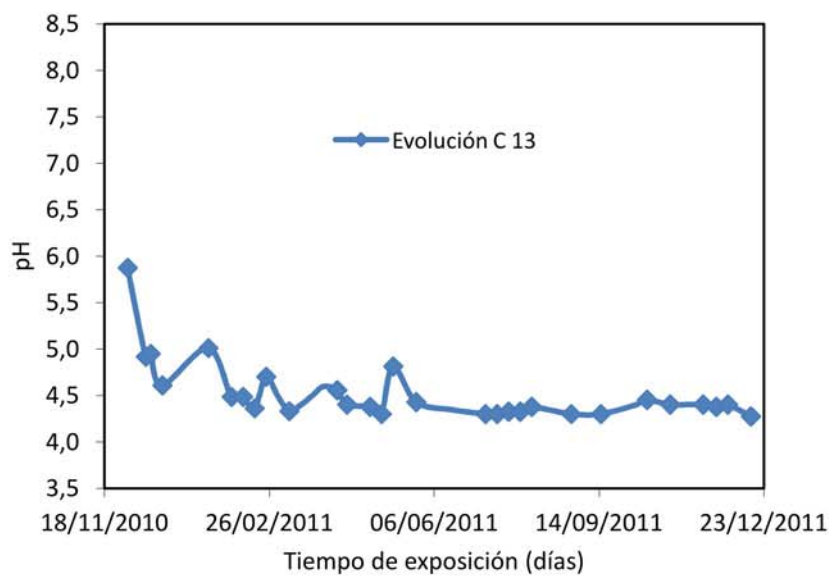
Sede Central del CSIC (Madrid)



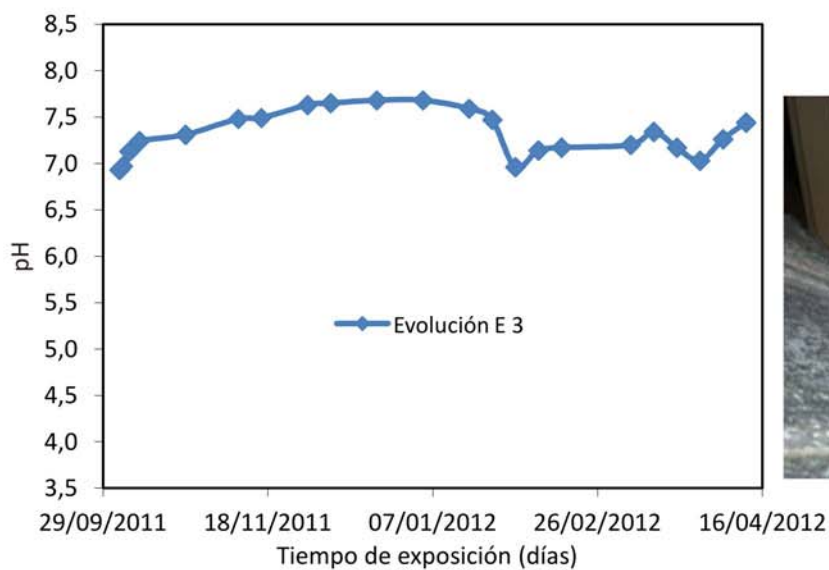
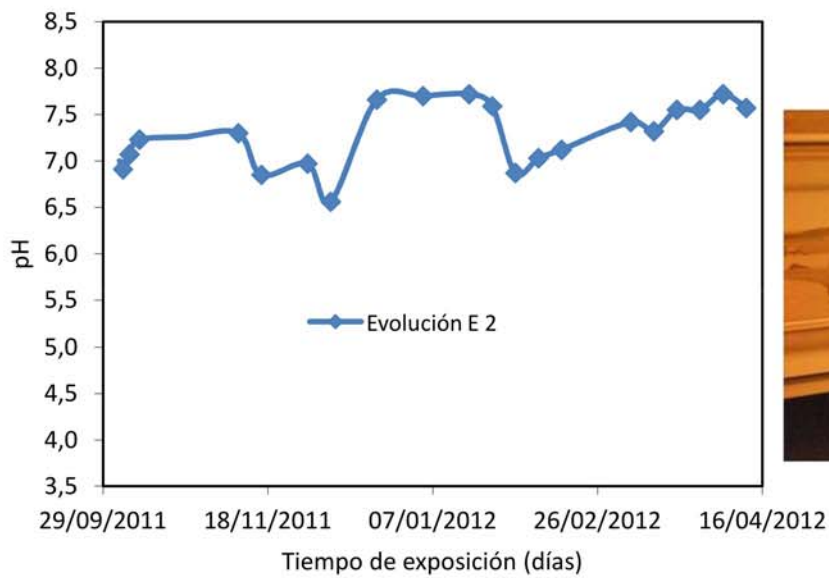
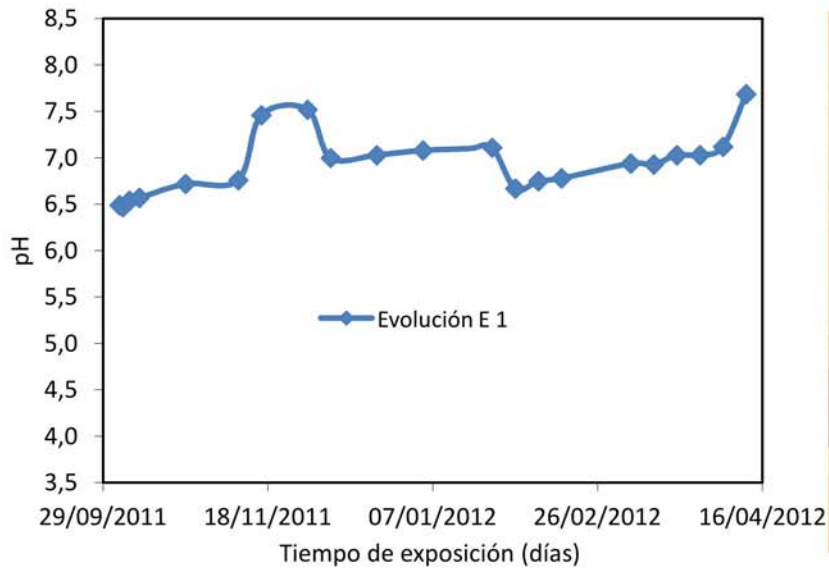


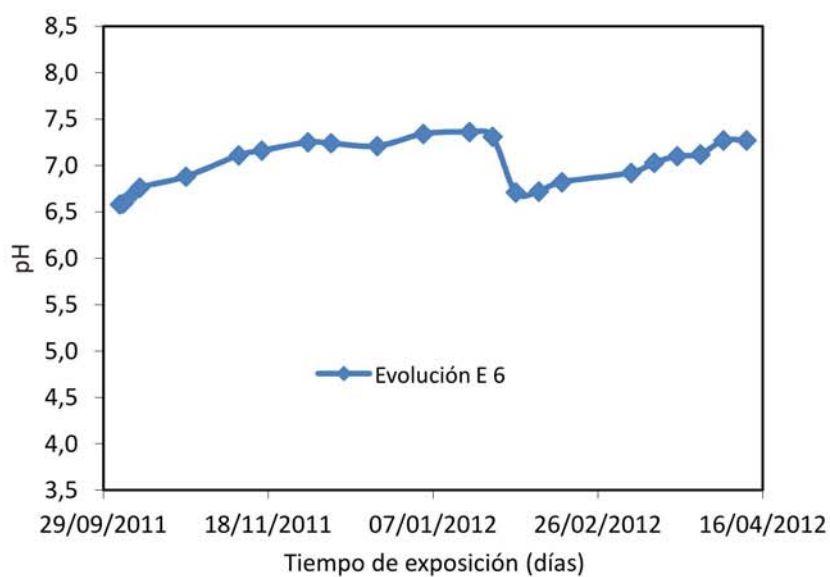
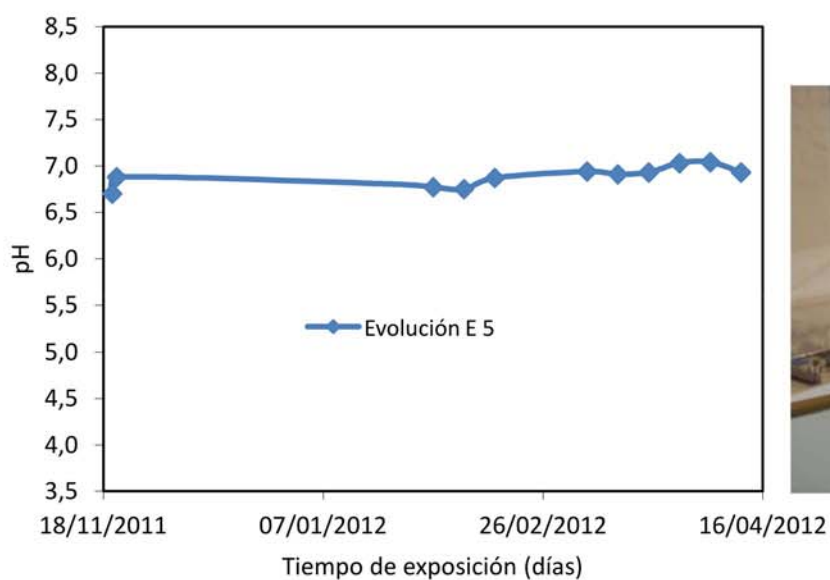
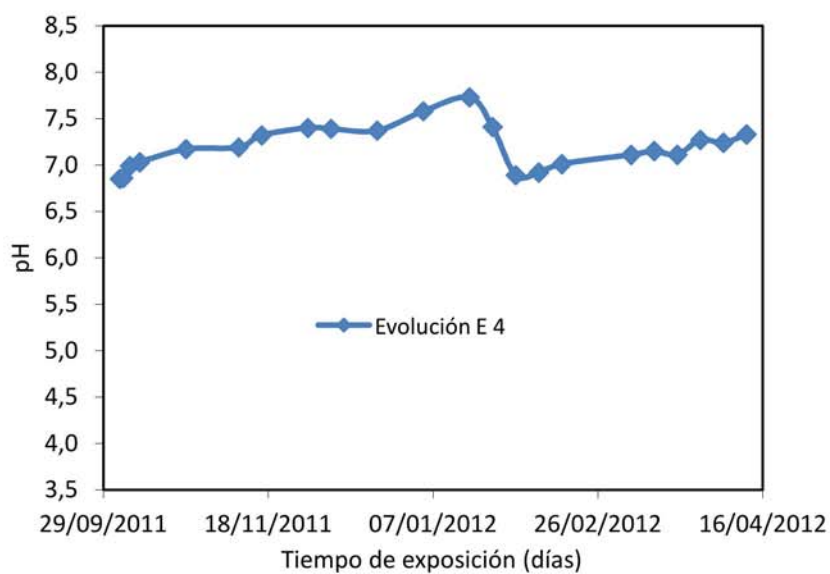


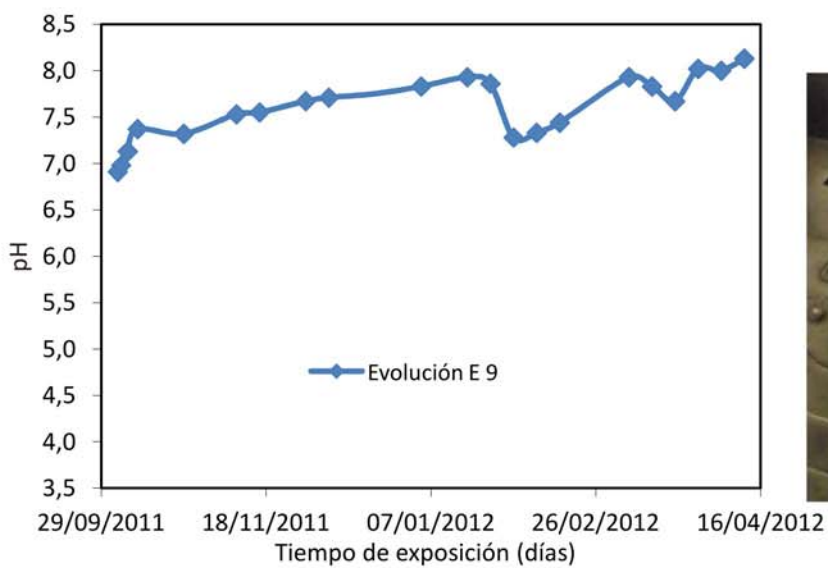
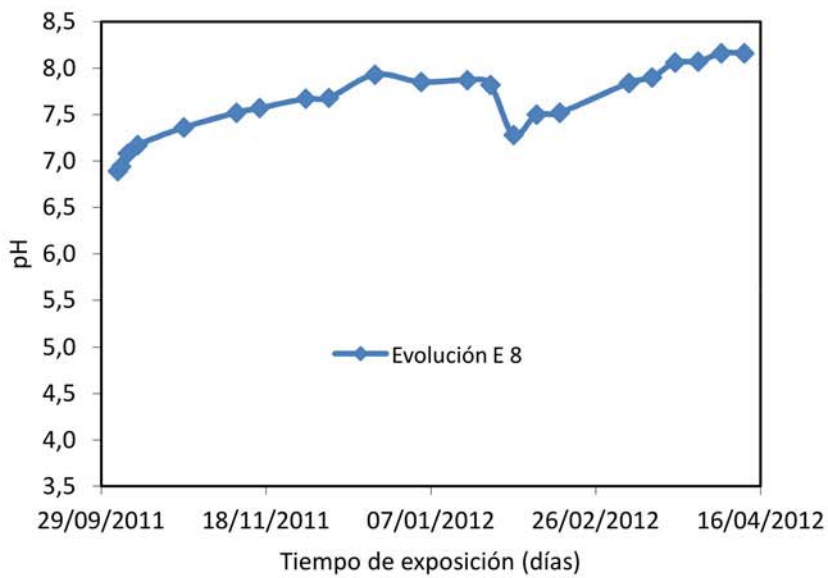
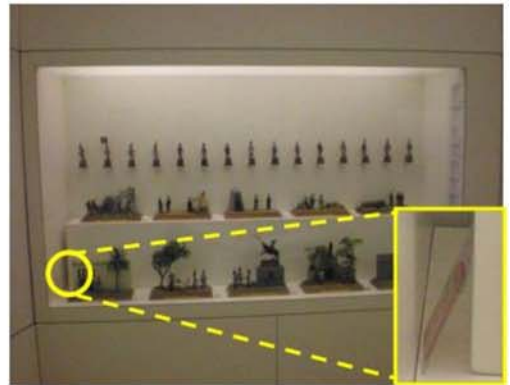
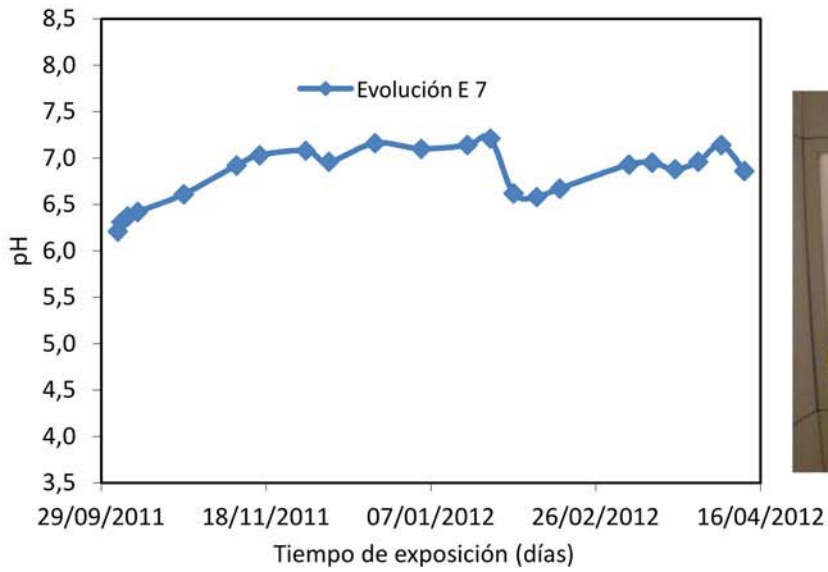


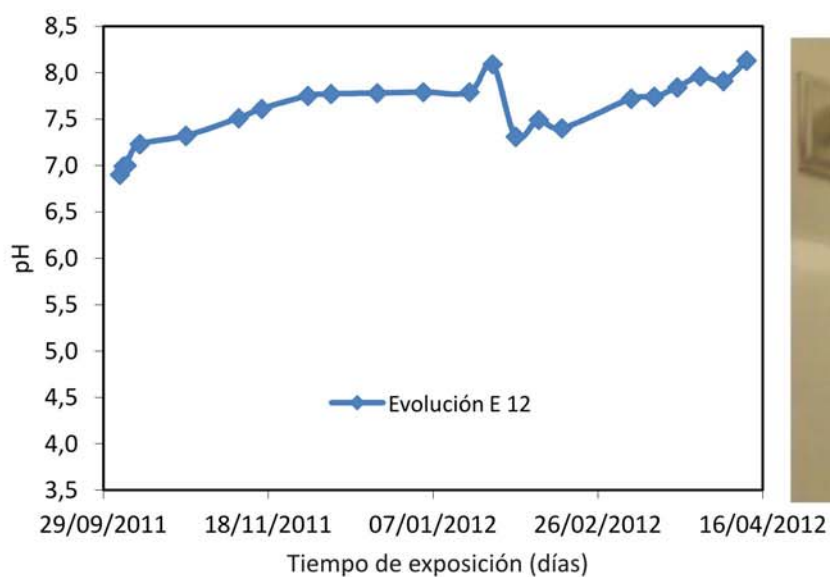
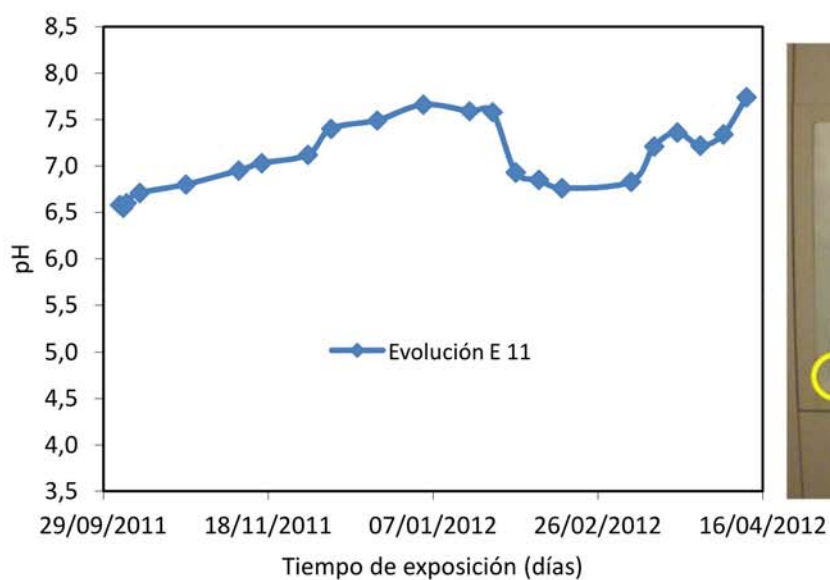
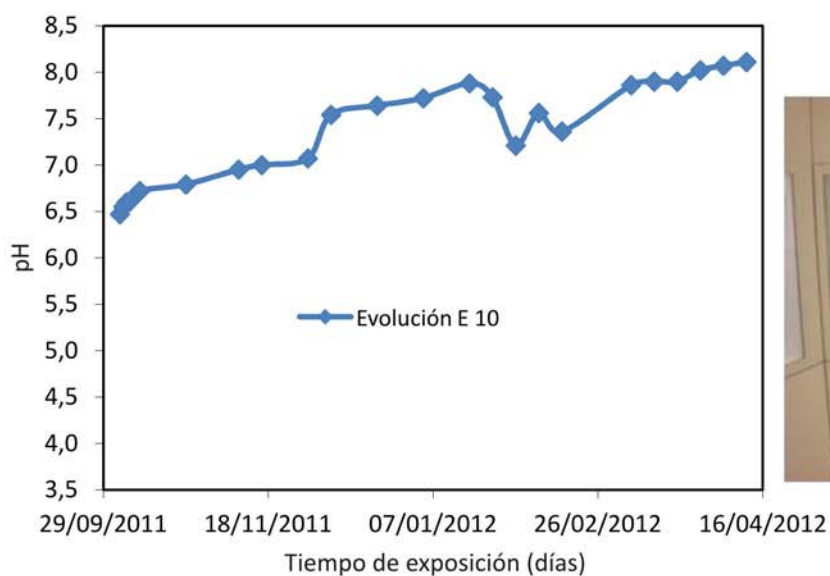


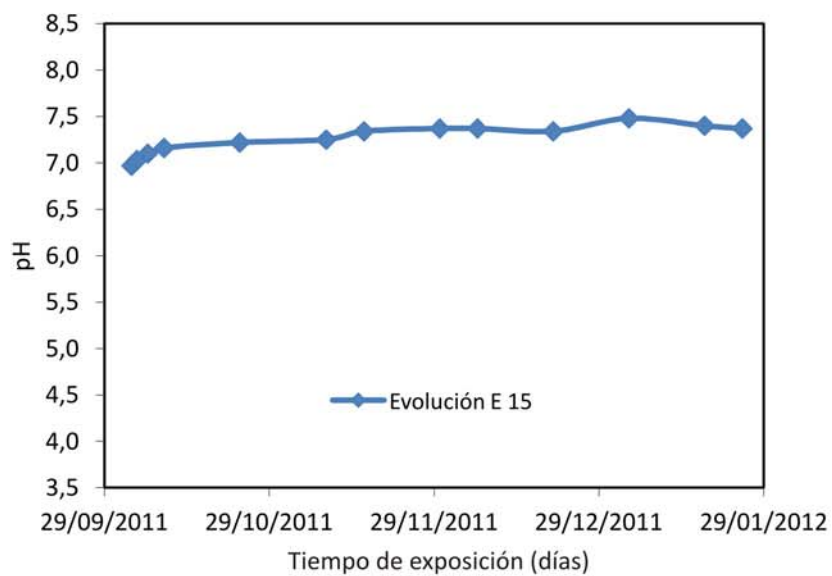
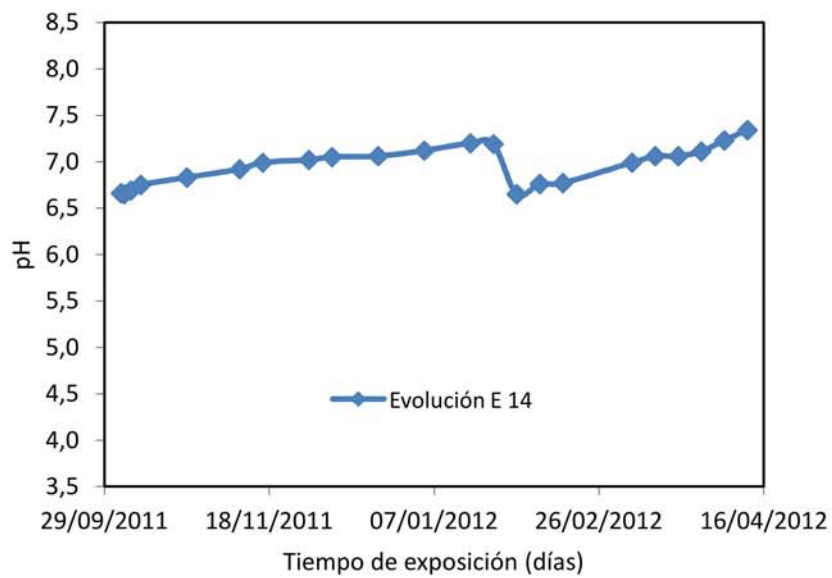
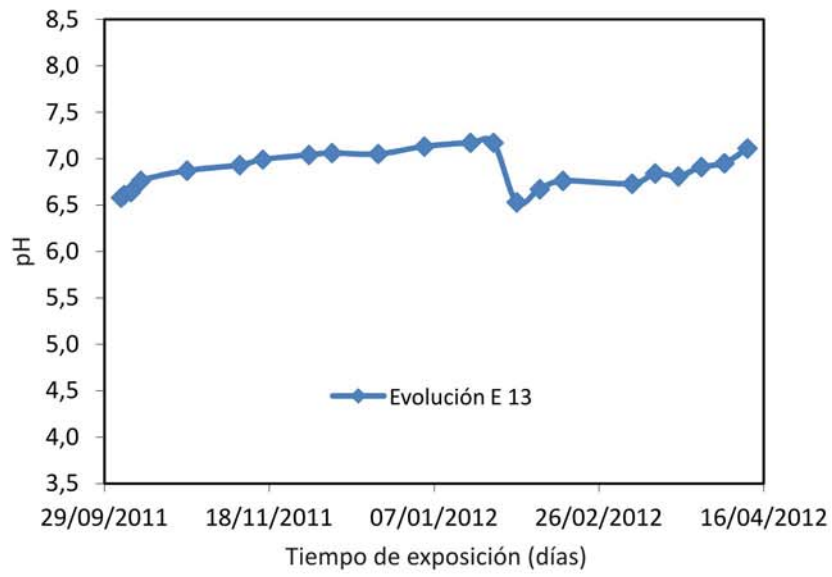
Museo del Ejército (Alcázar de Toledo)

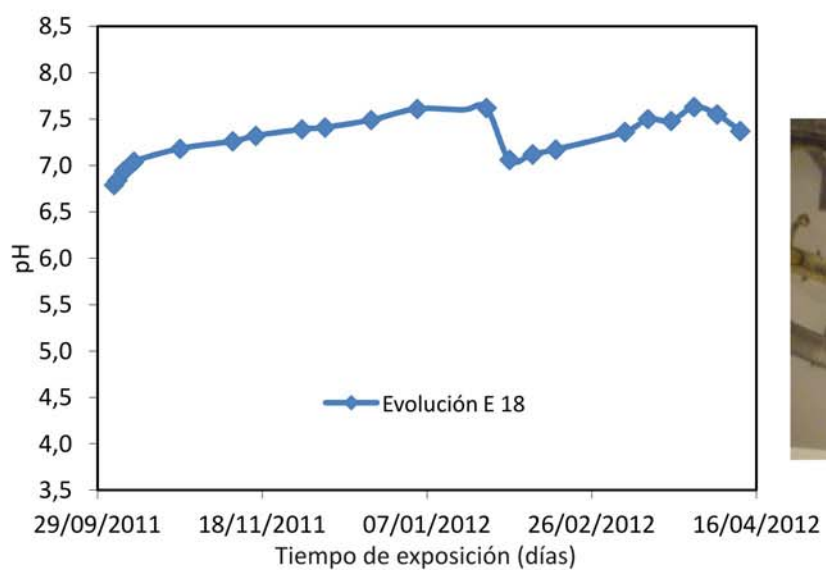
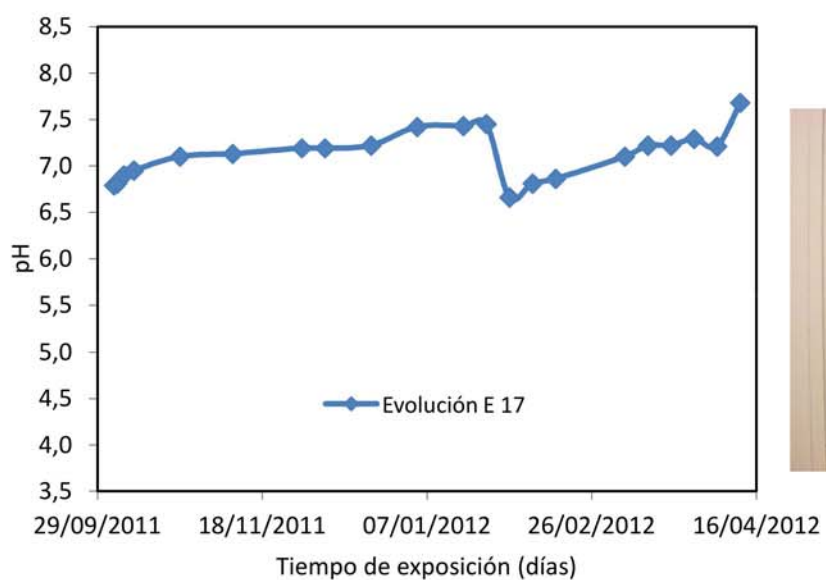
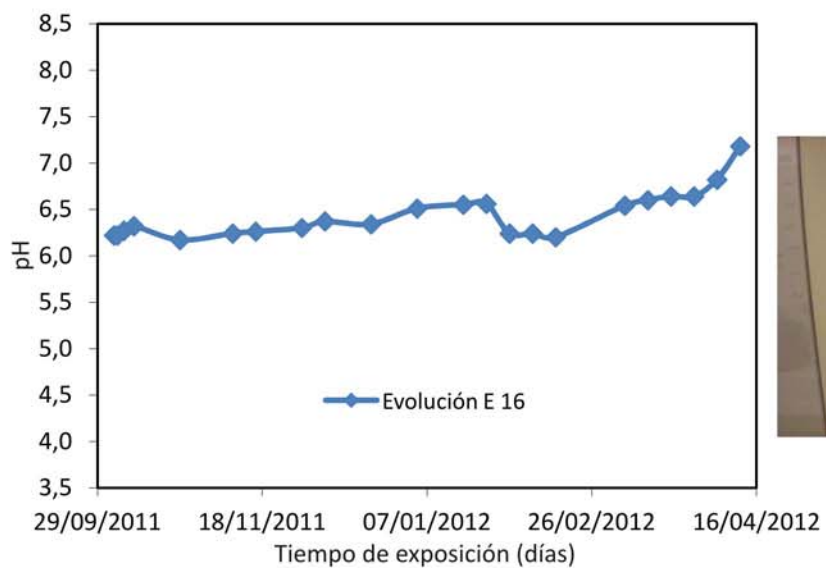


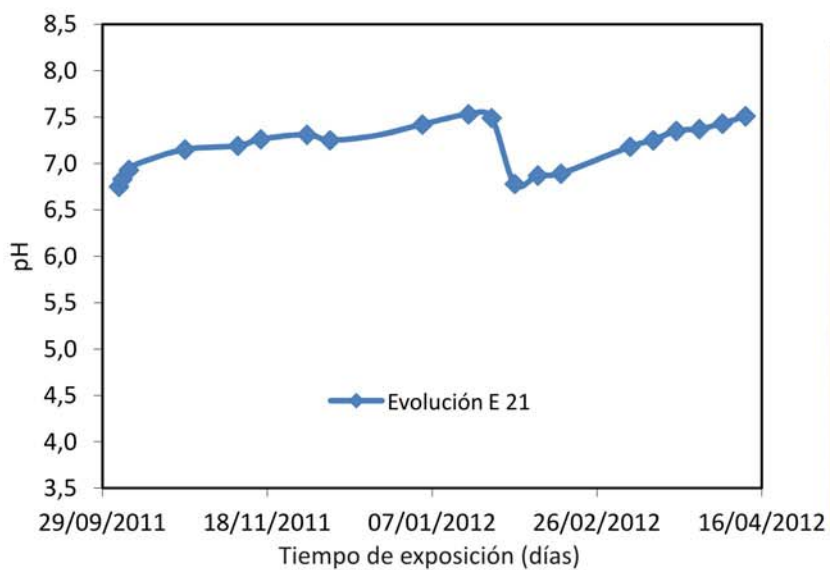
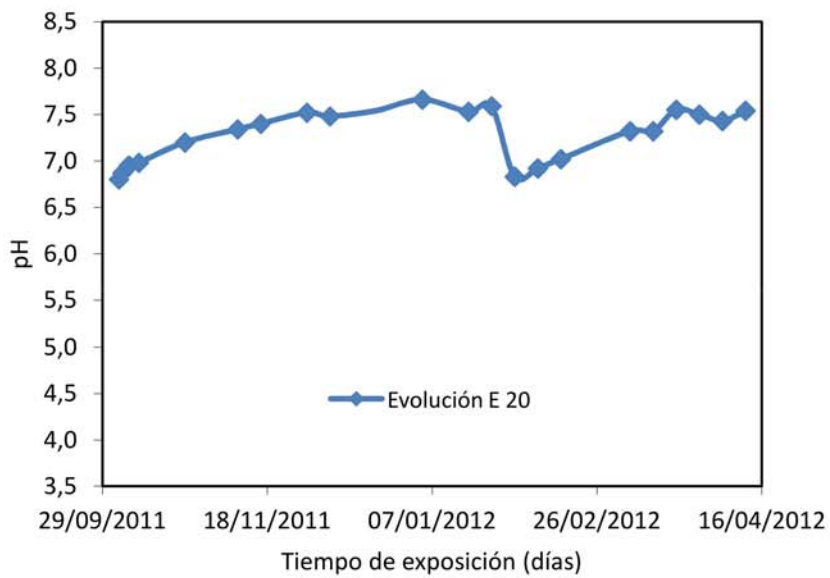
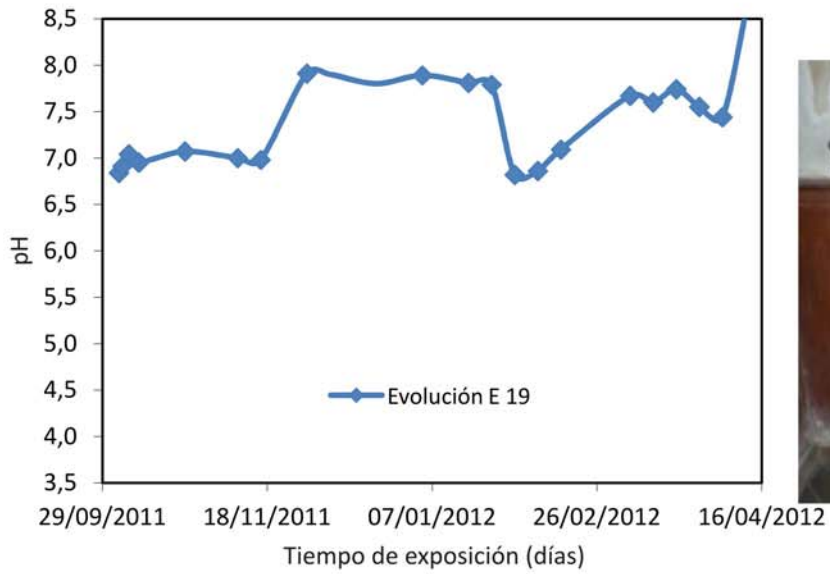


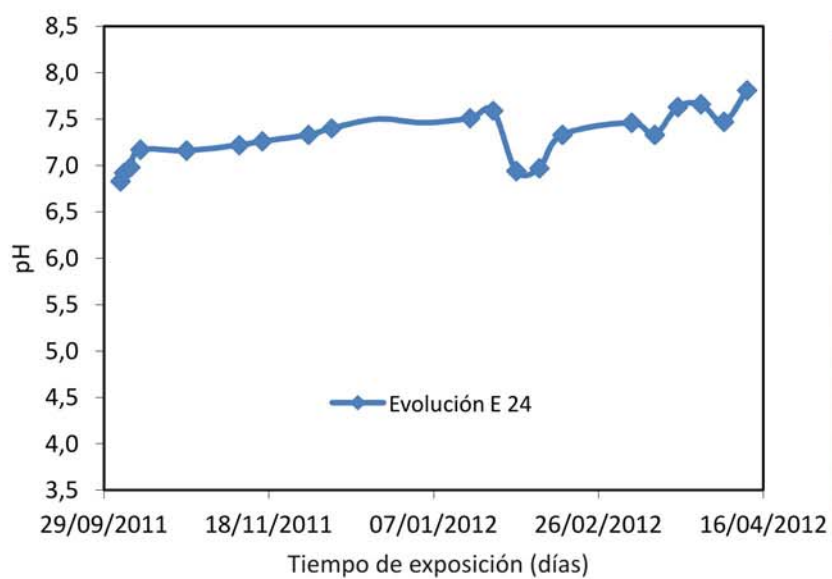
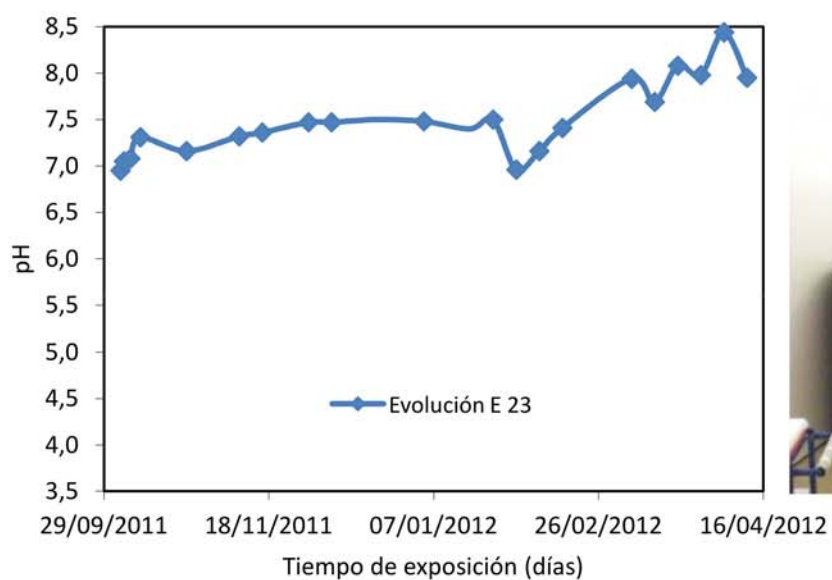
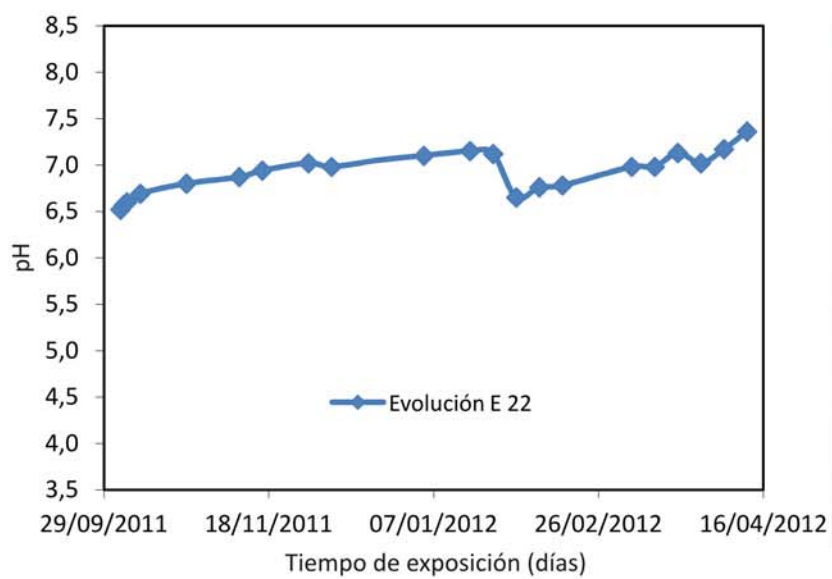


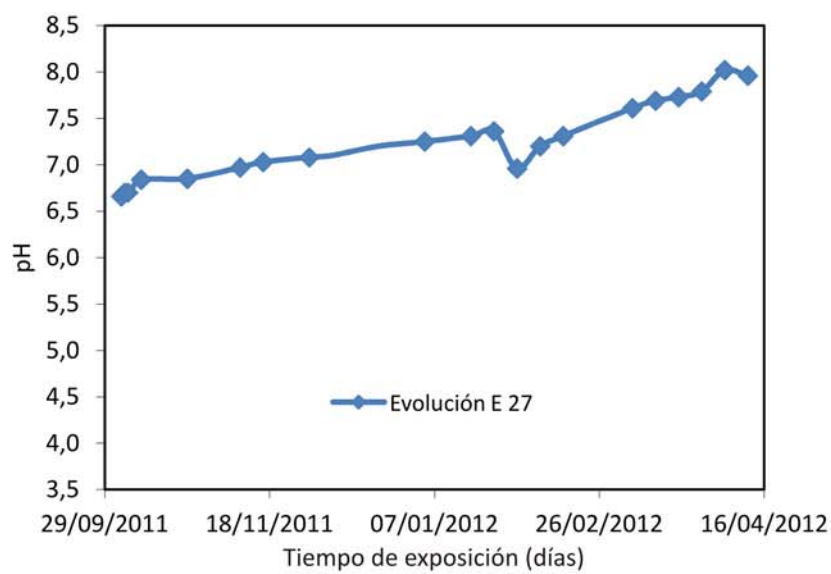
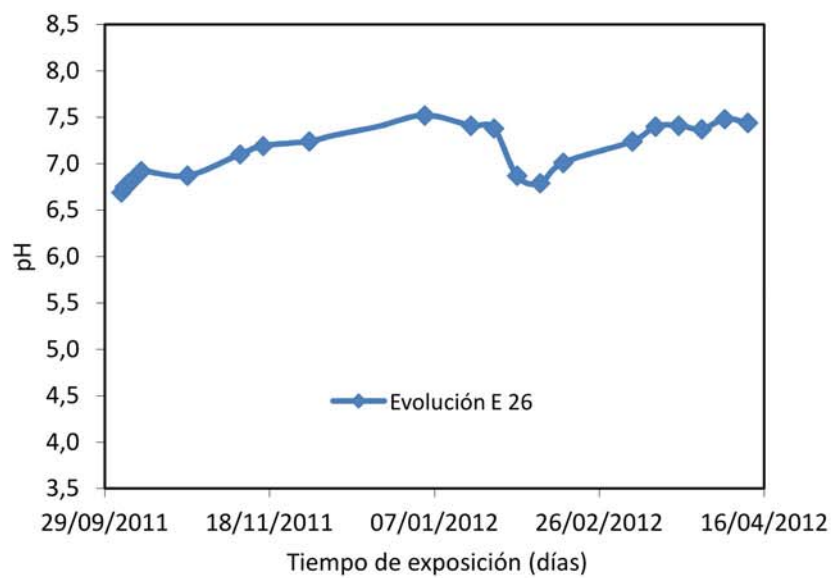
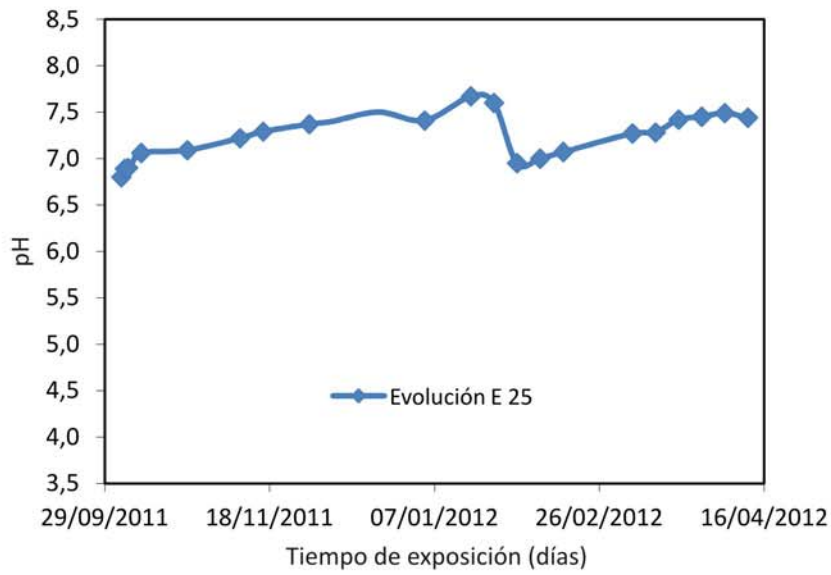


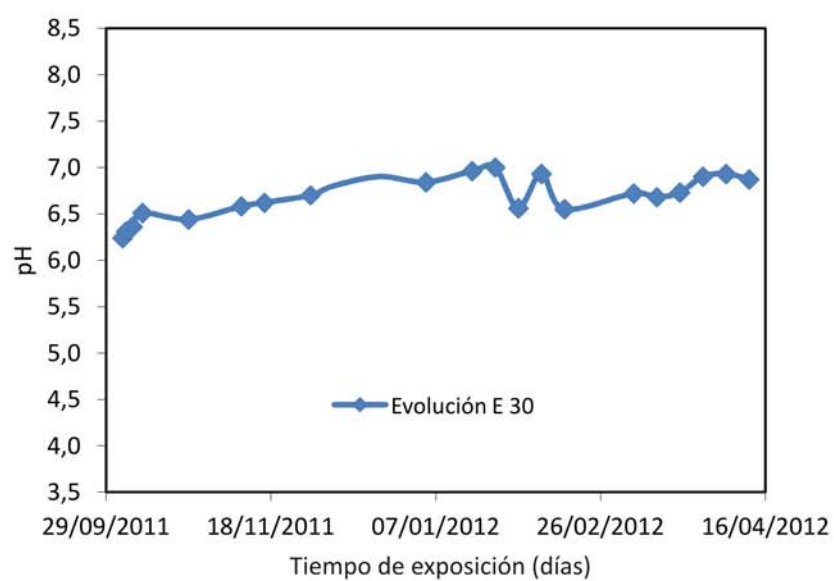
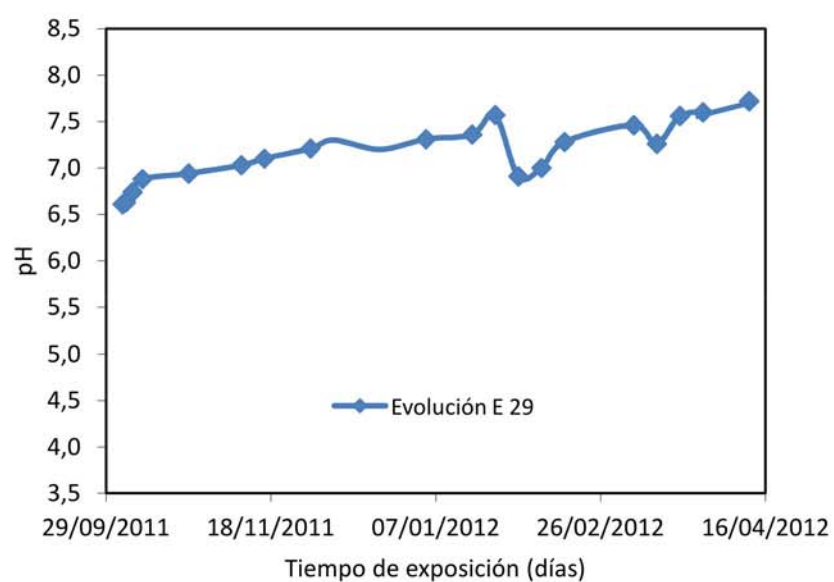
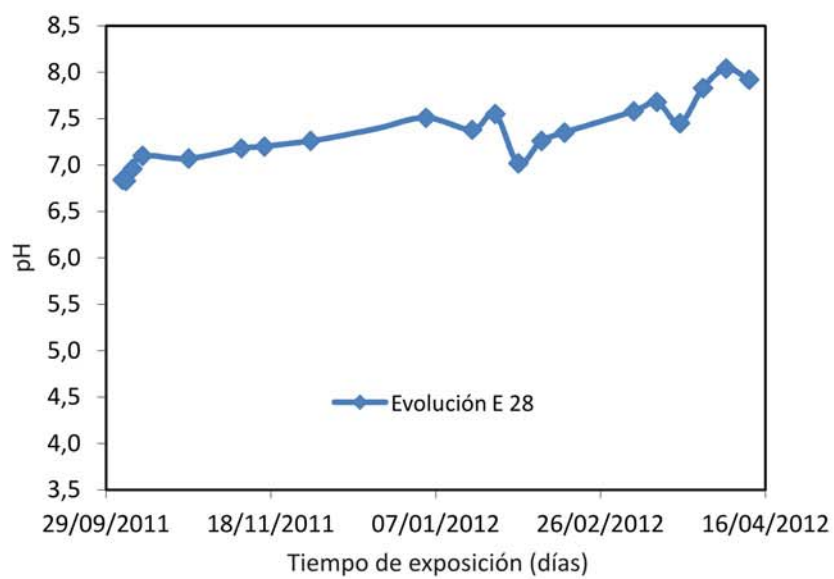


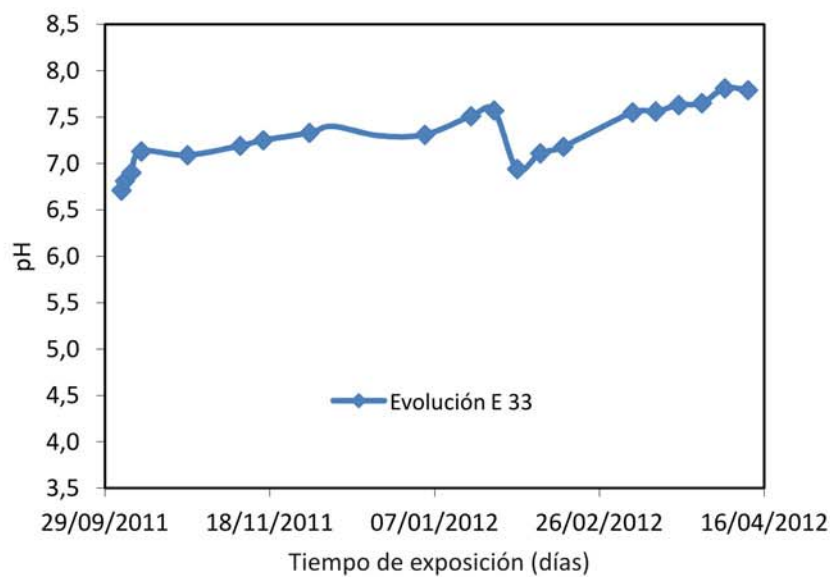
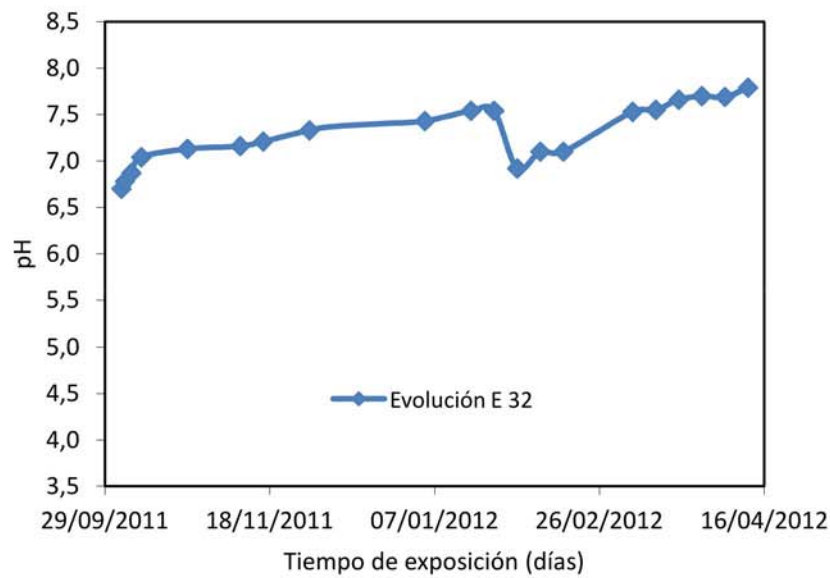
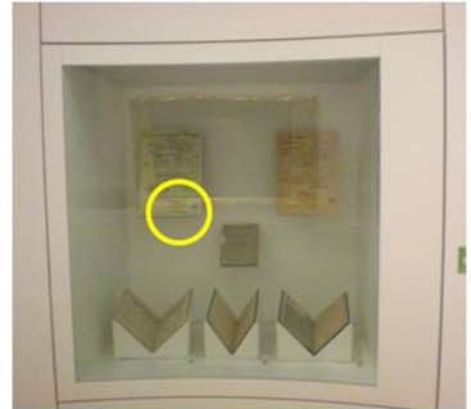
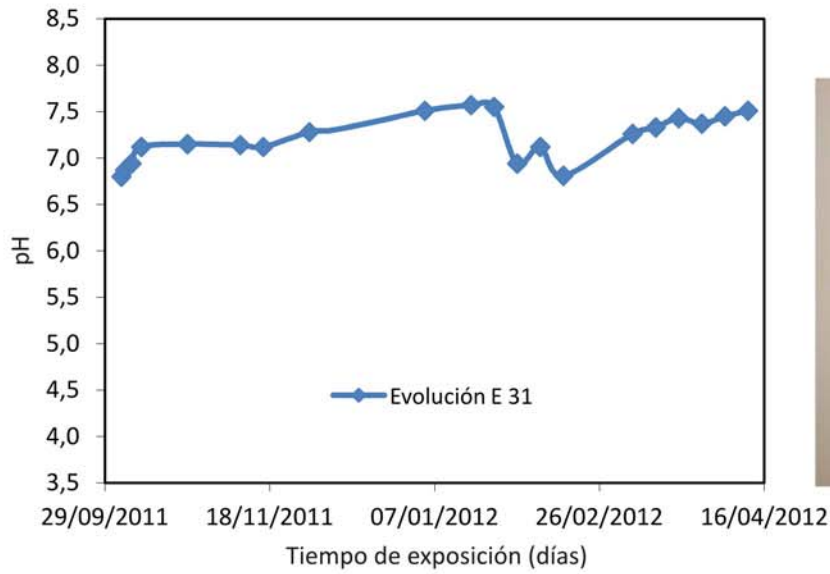


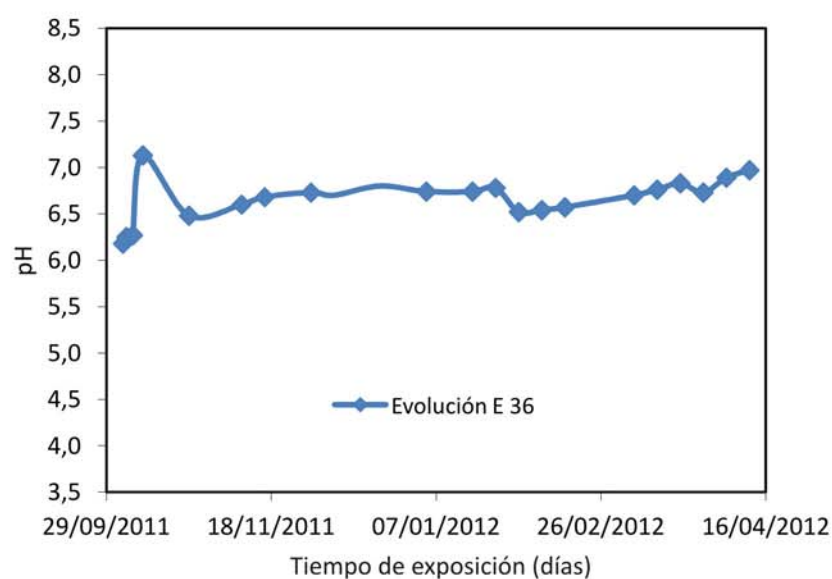
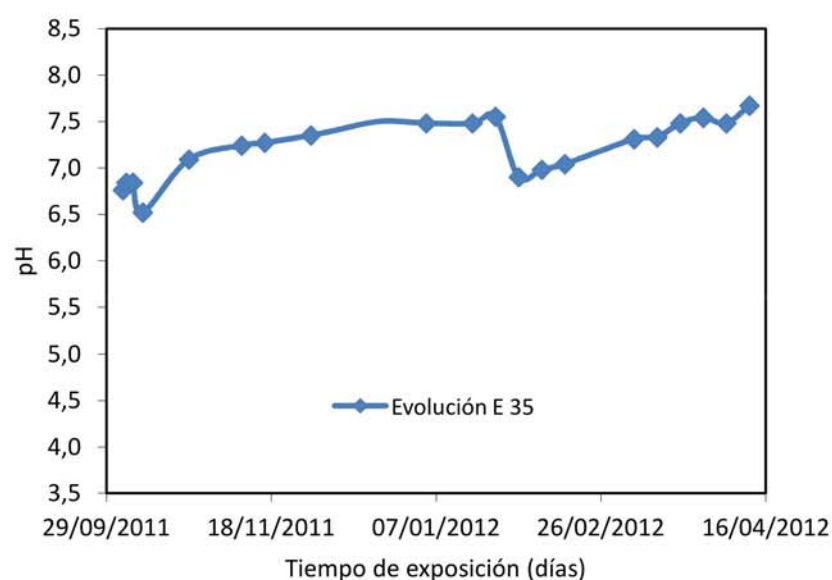
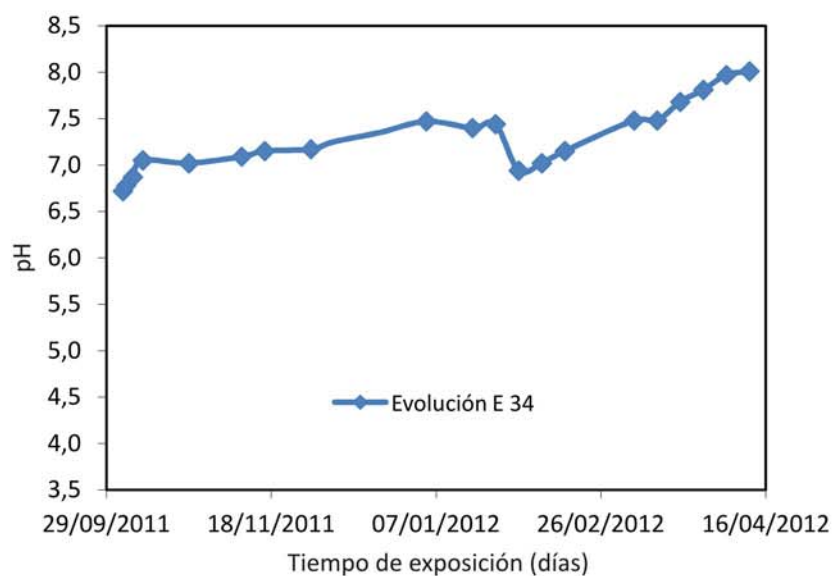


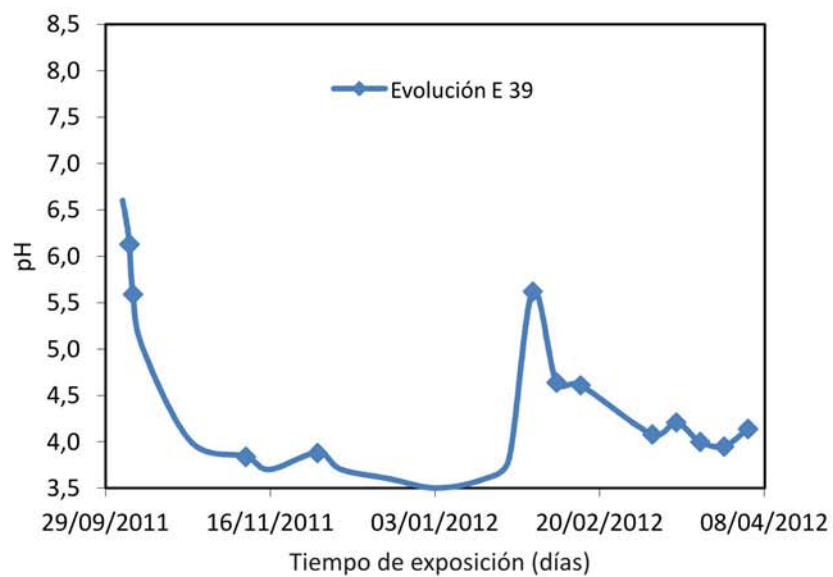
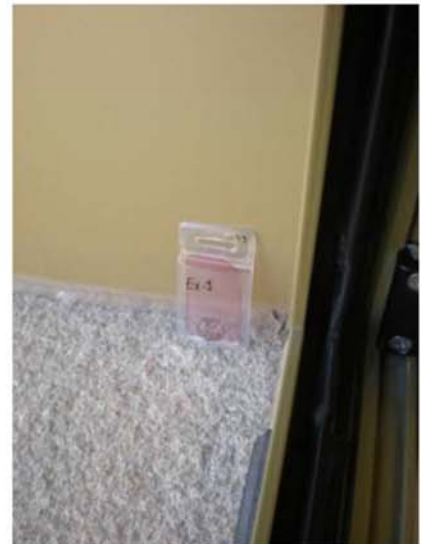
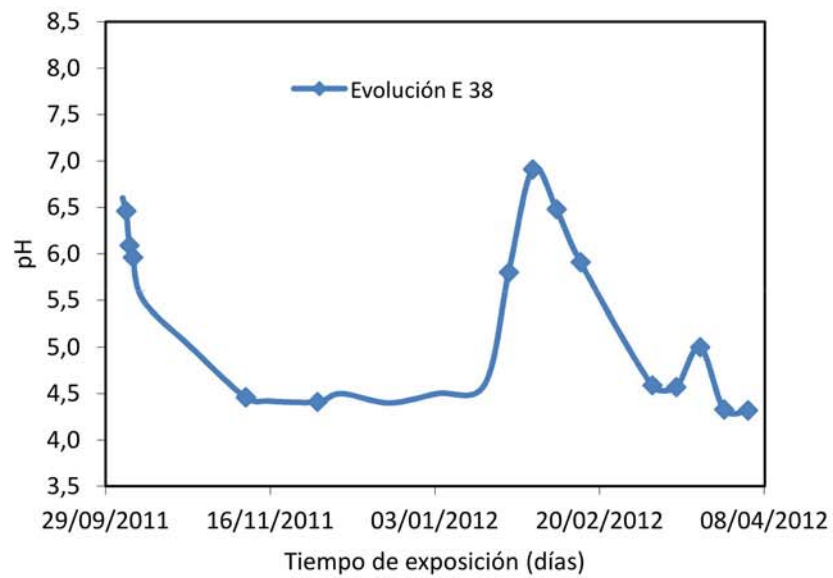
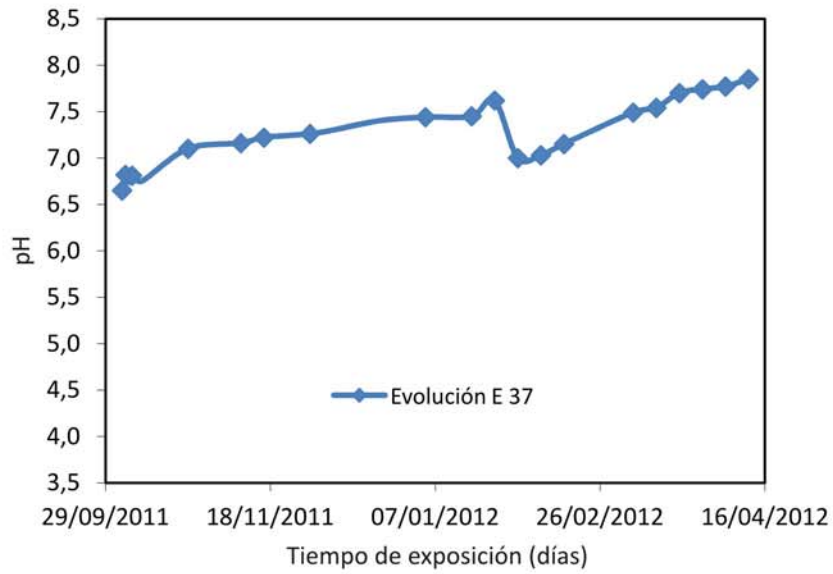


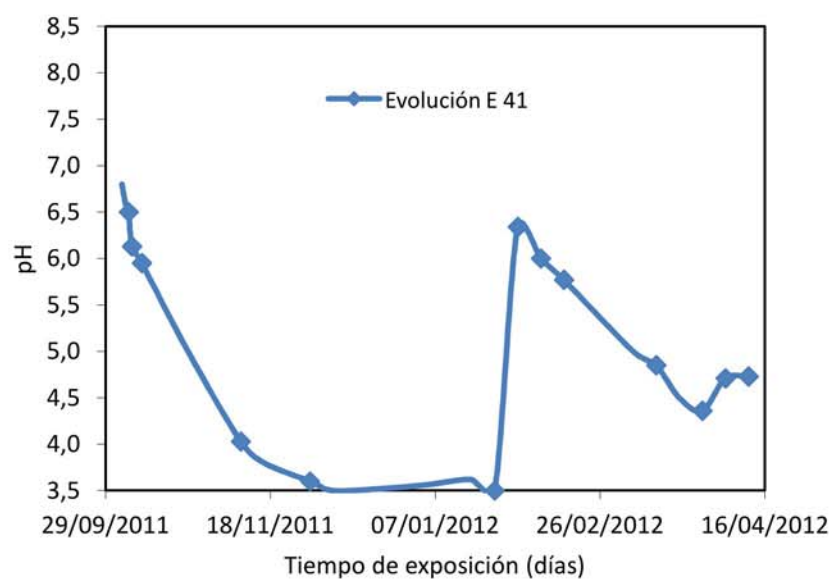
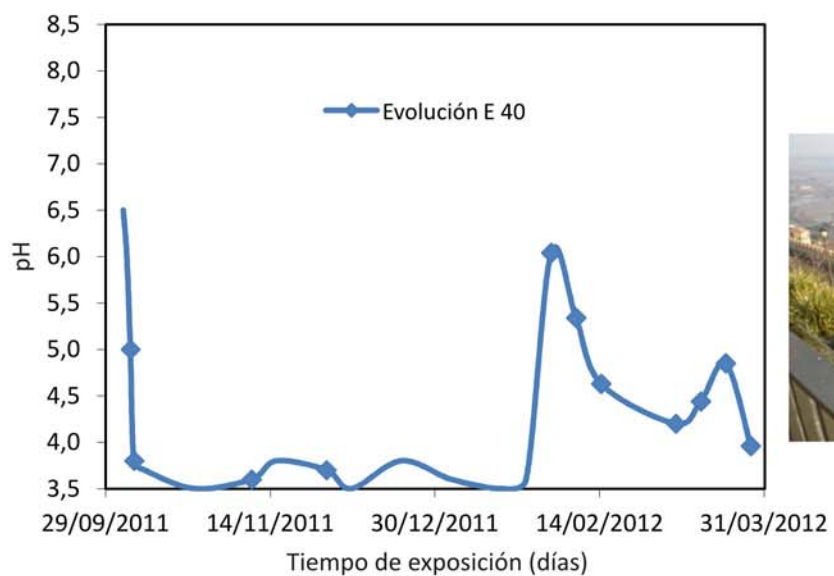




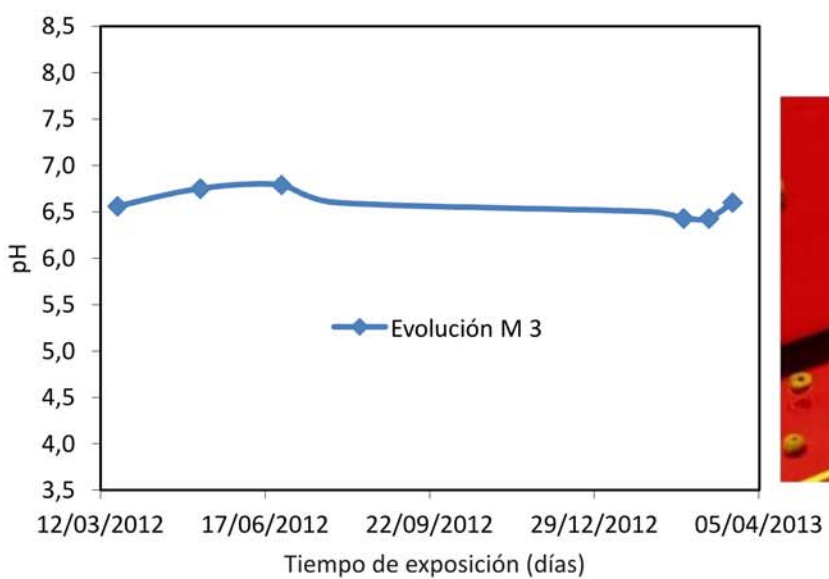
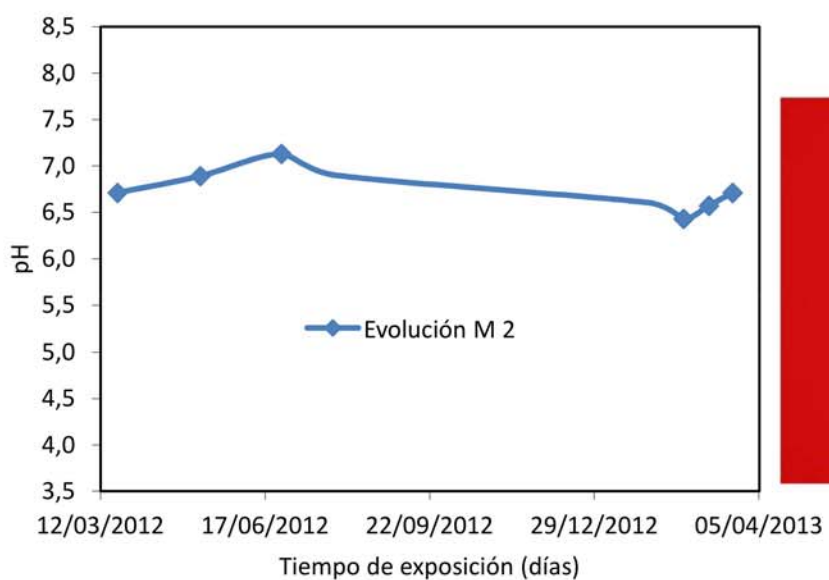
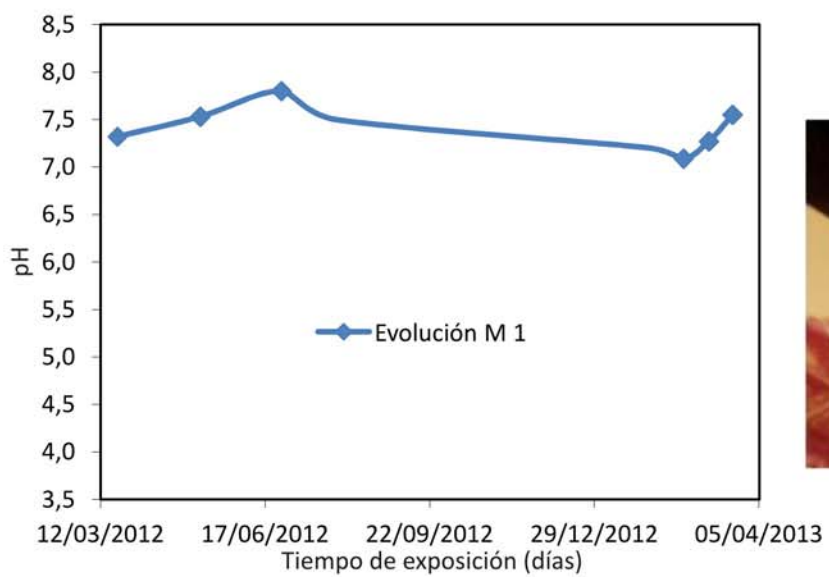


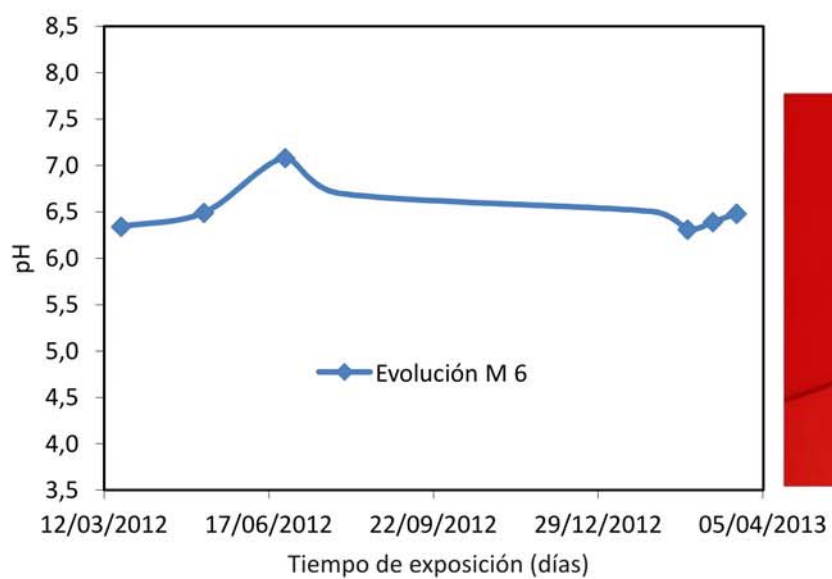
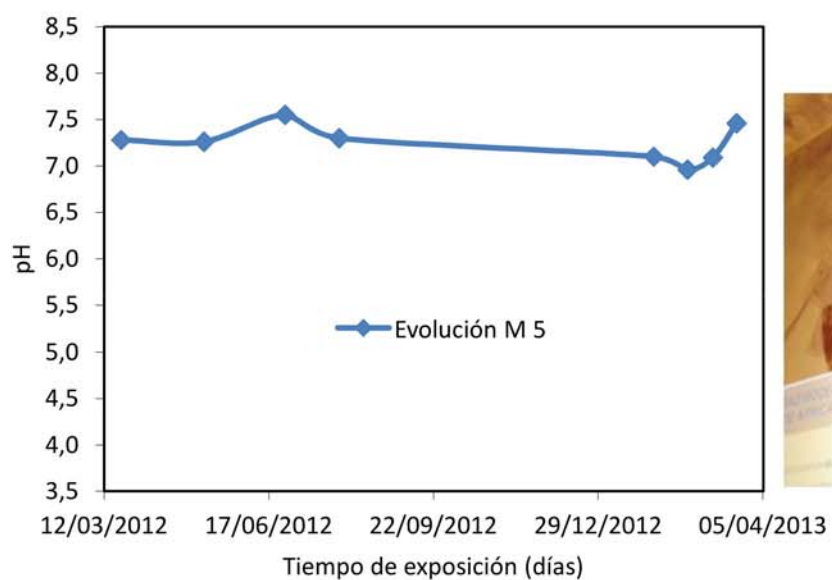
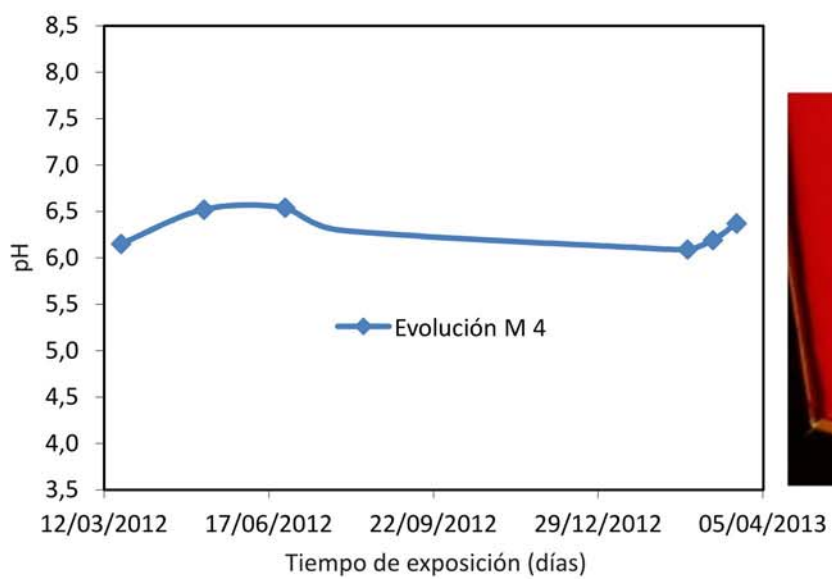


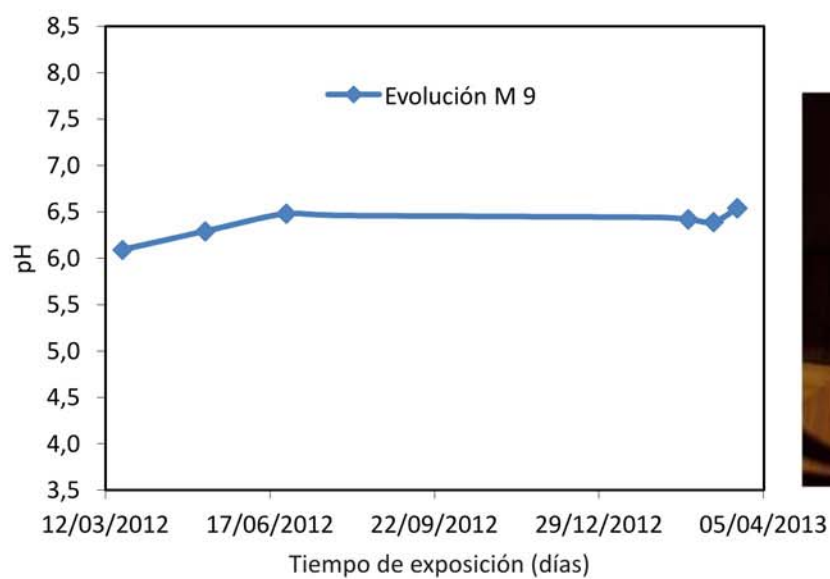
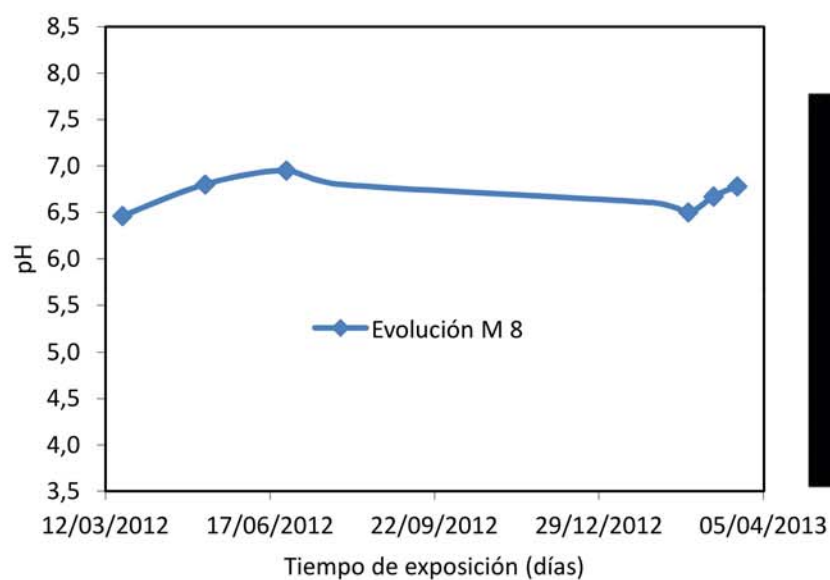
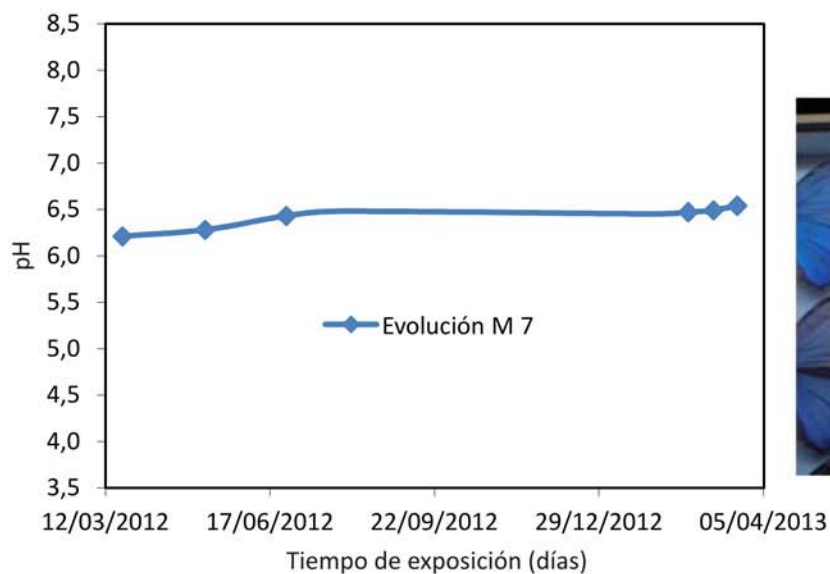


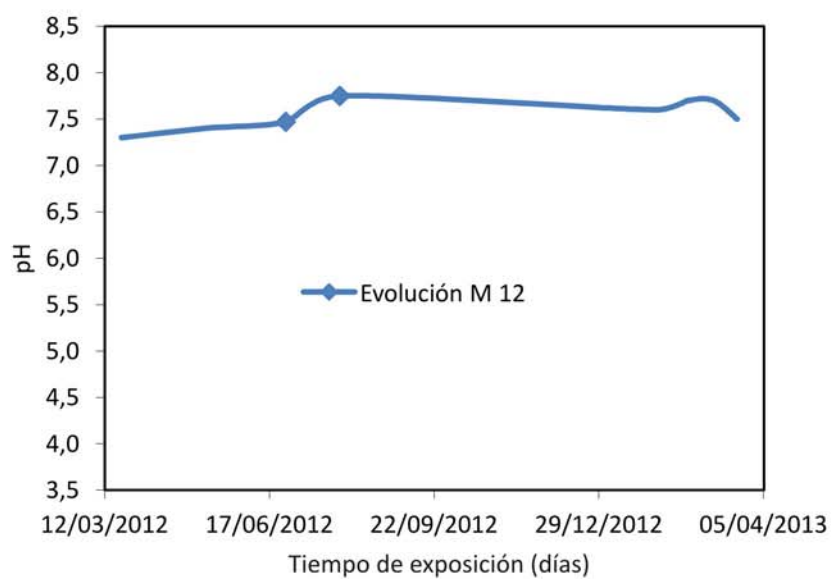
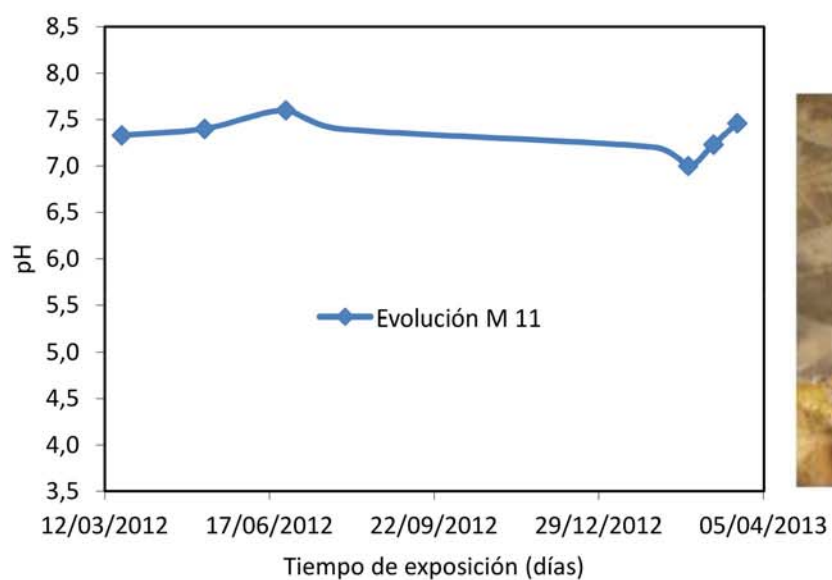
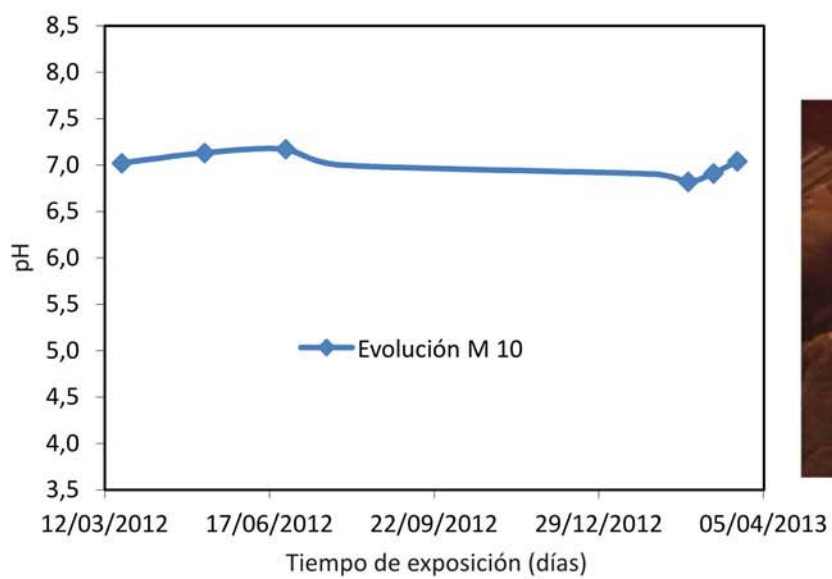


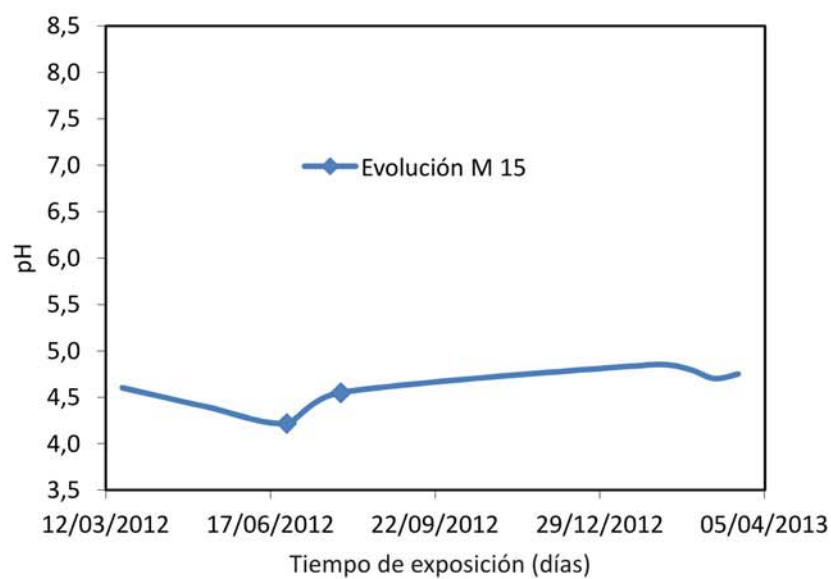
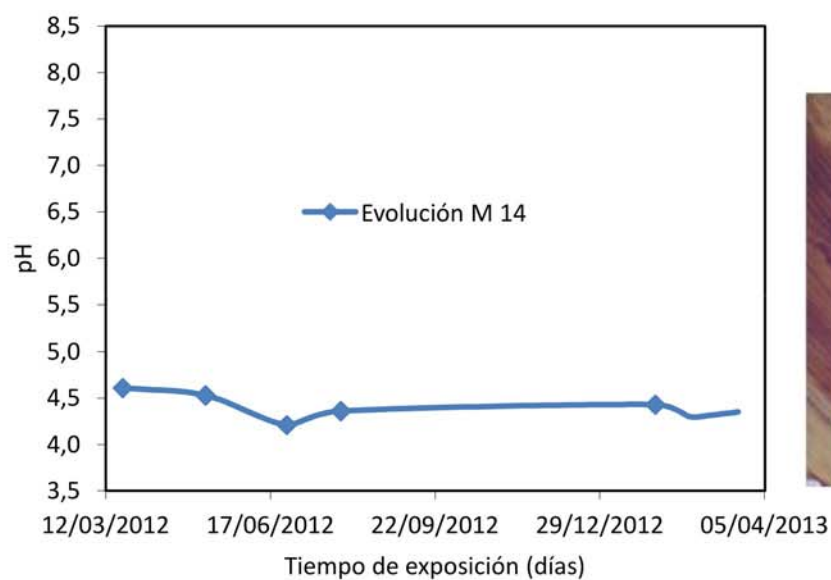
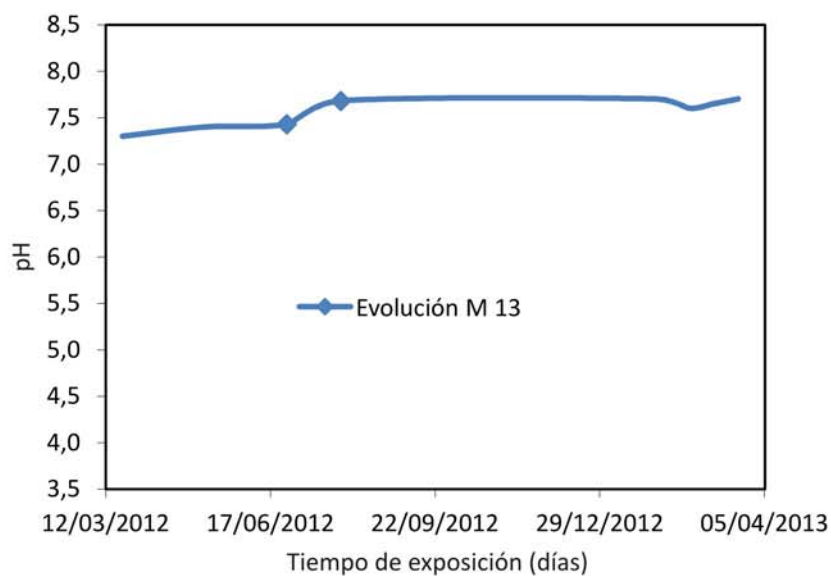
Museo Comarcal de Molina de Aragón (Guadalajara)





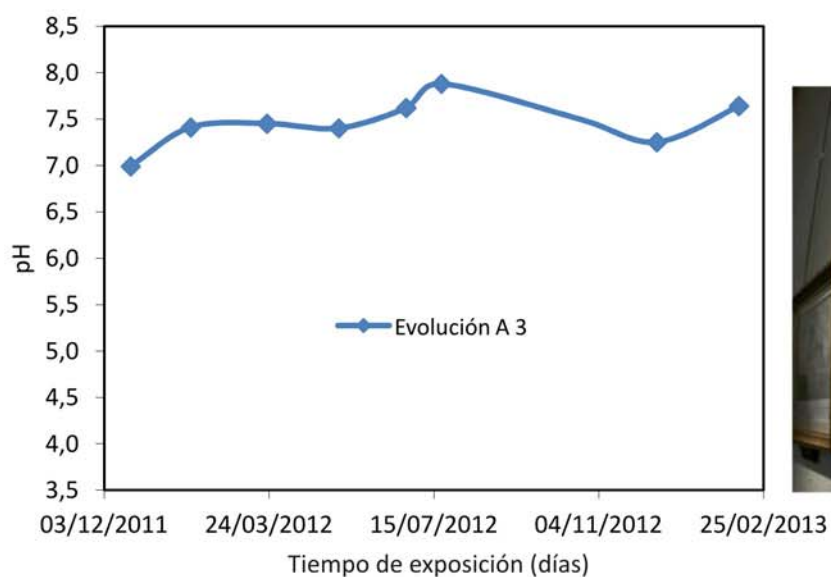
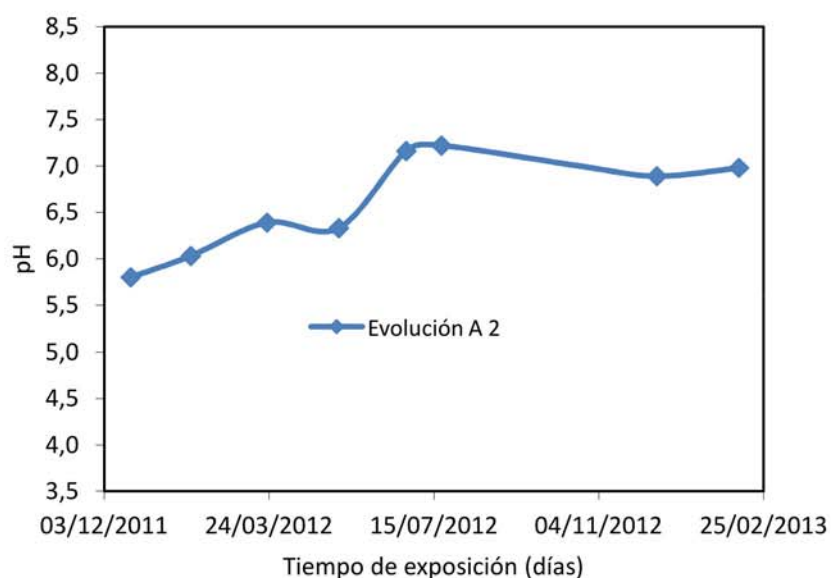
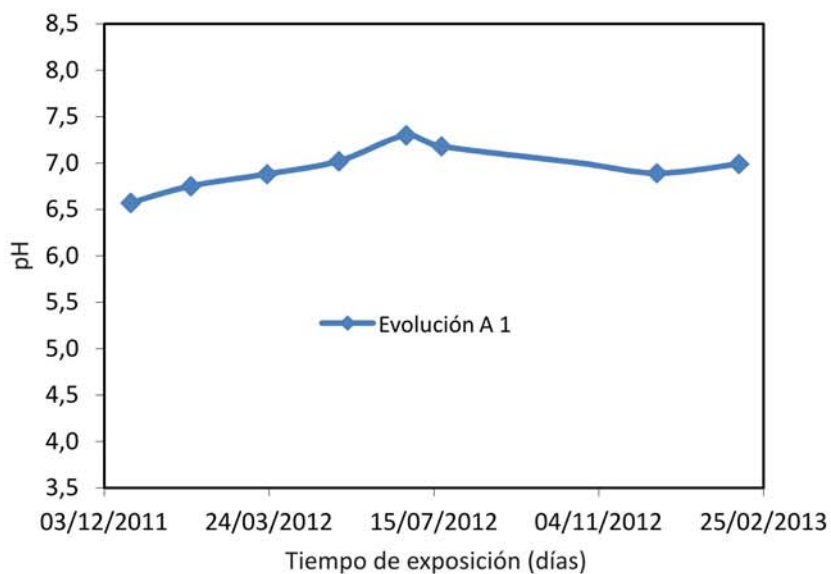


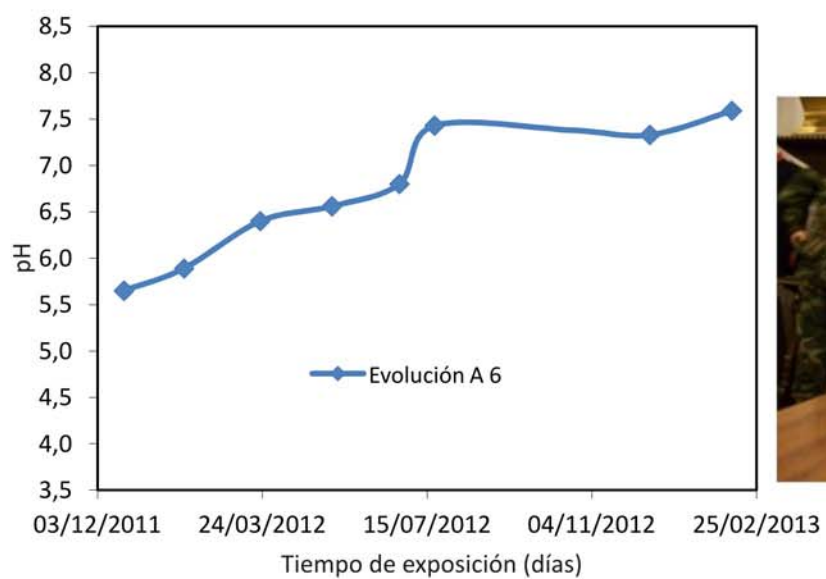
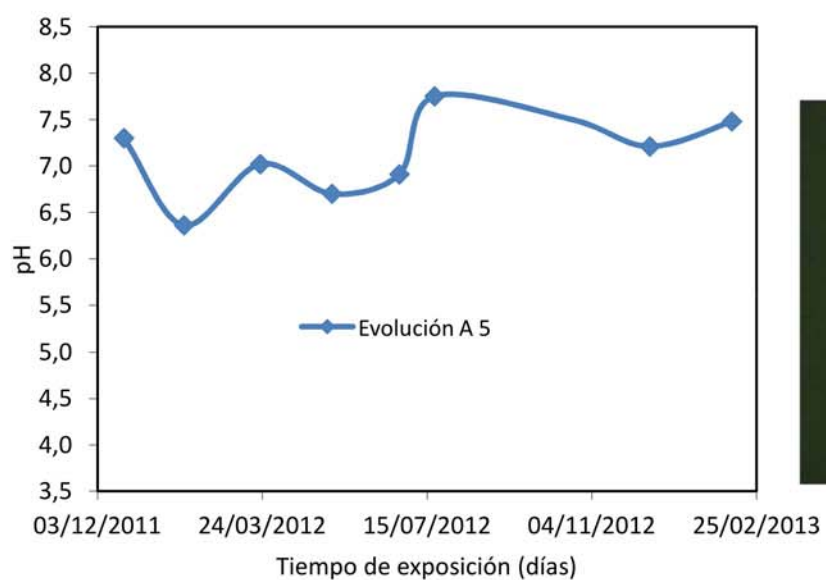
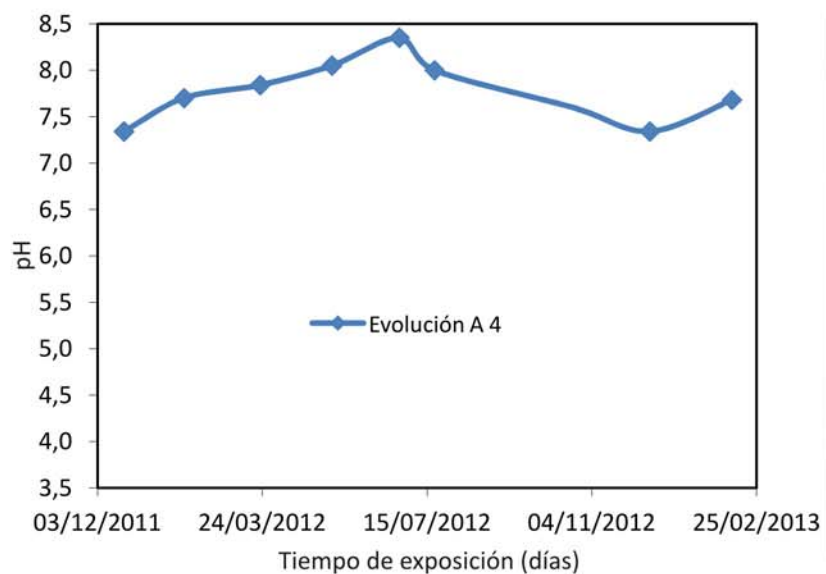


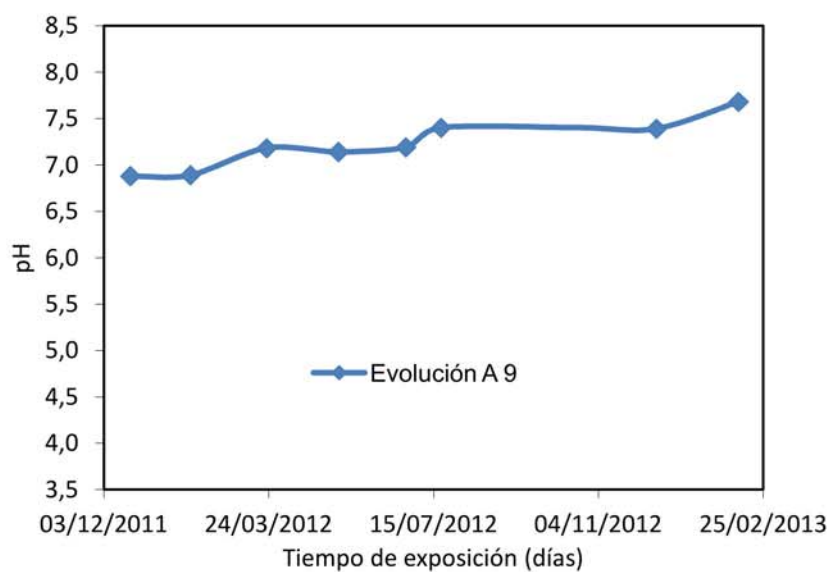
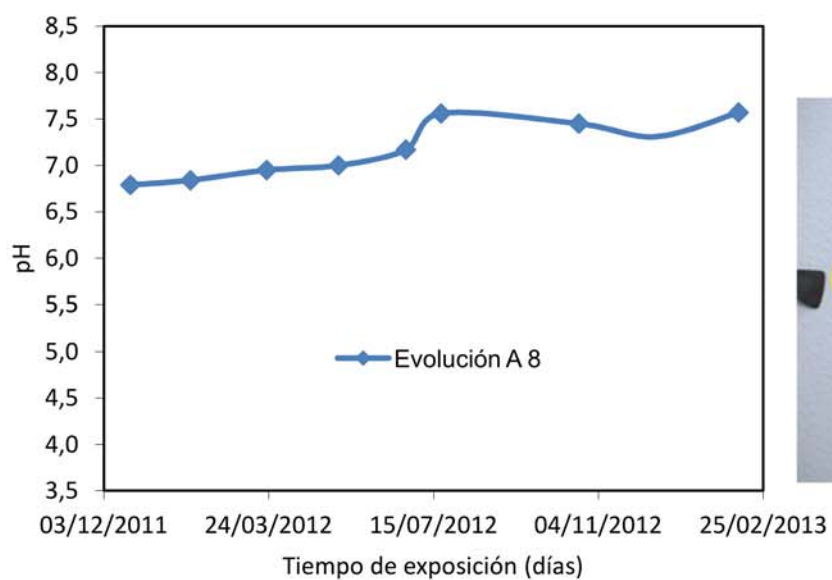
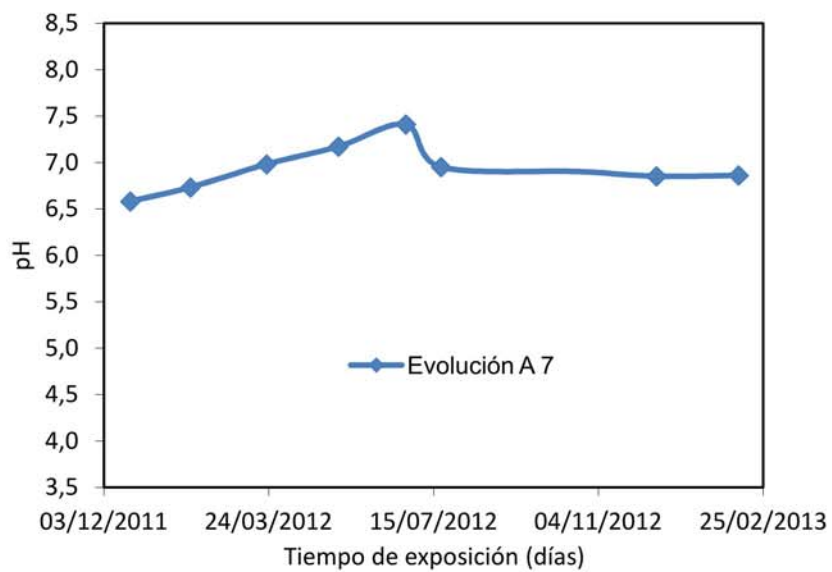


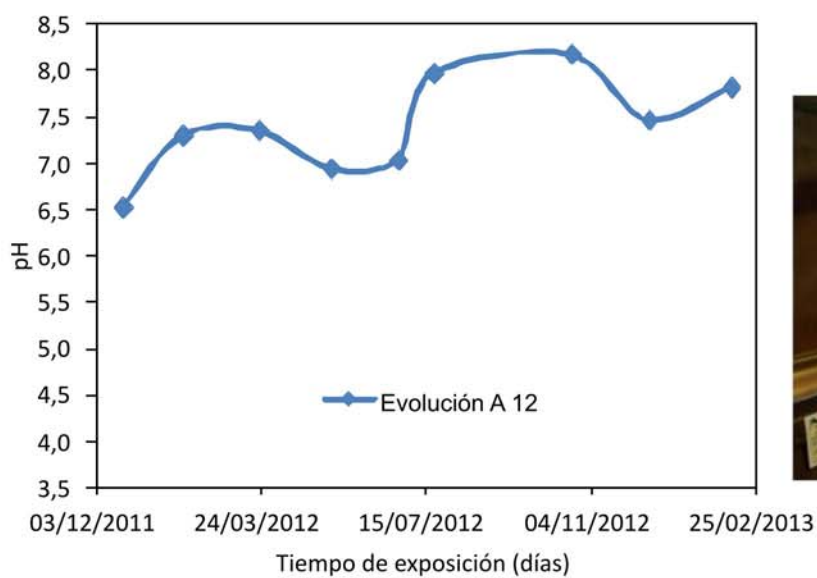
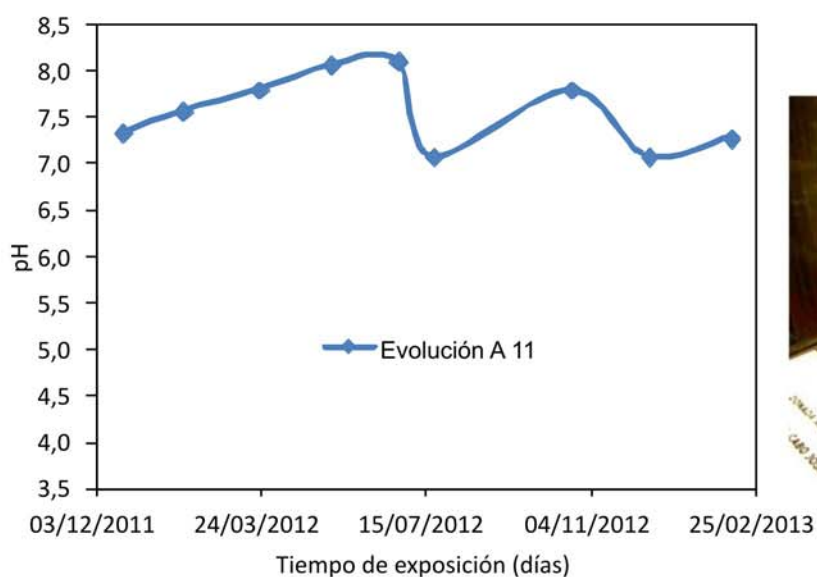
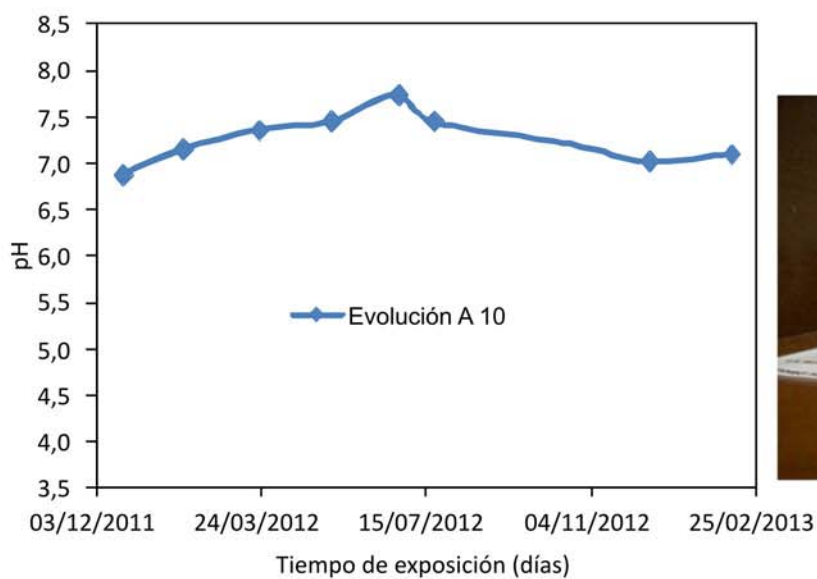
Ídem M 14

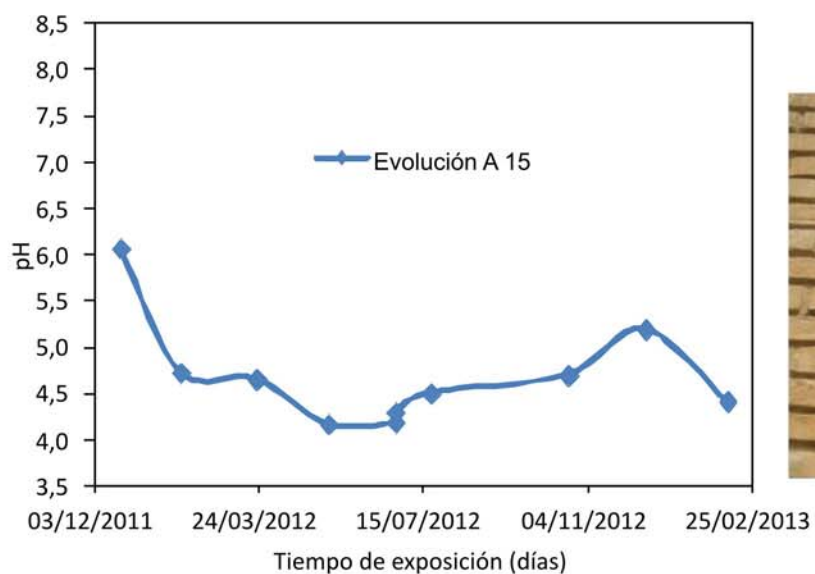
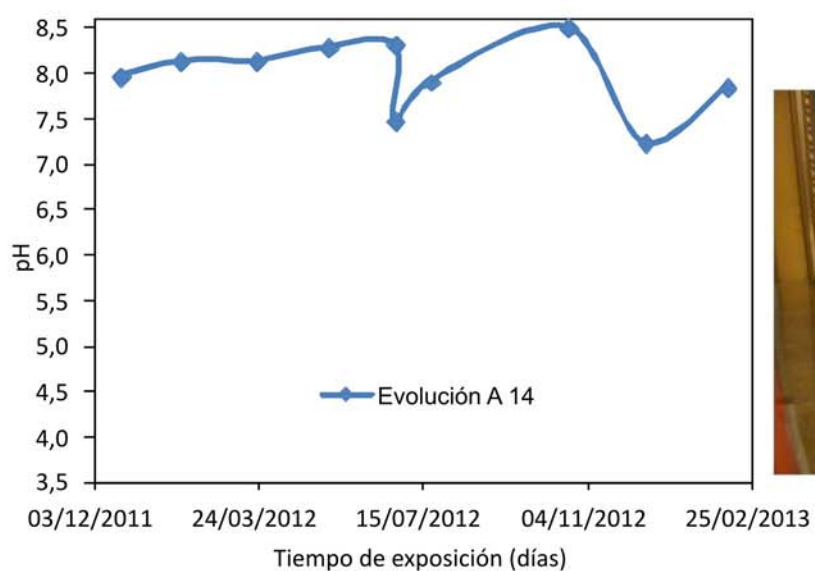
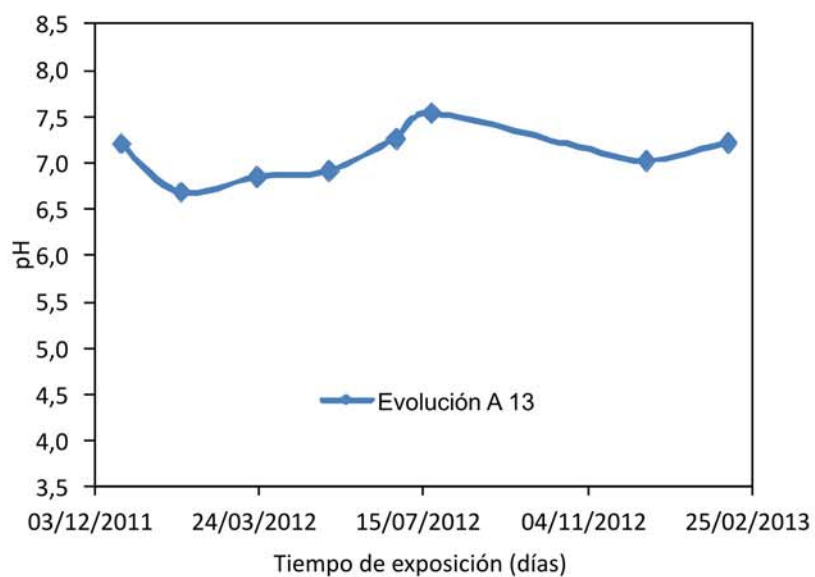
Museo de la AGM (Zaragoza)

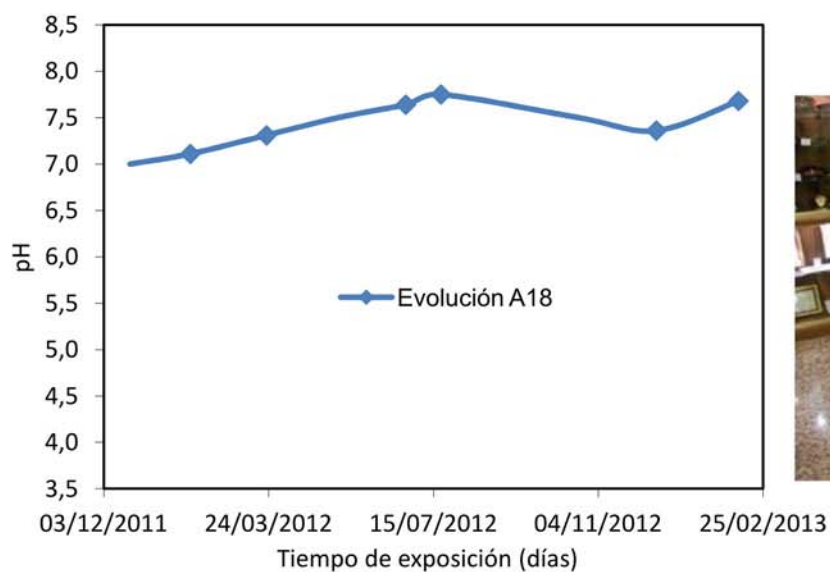
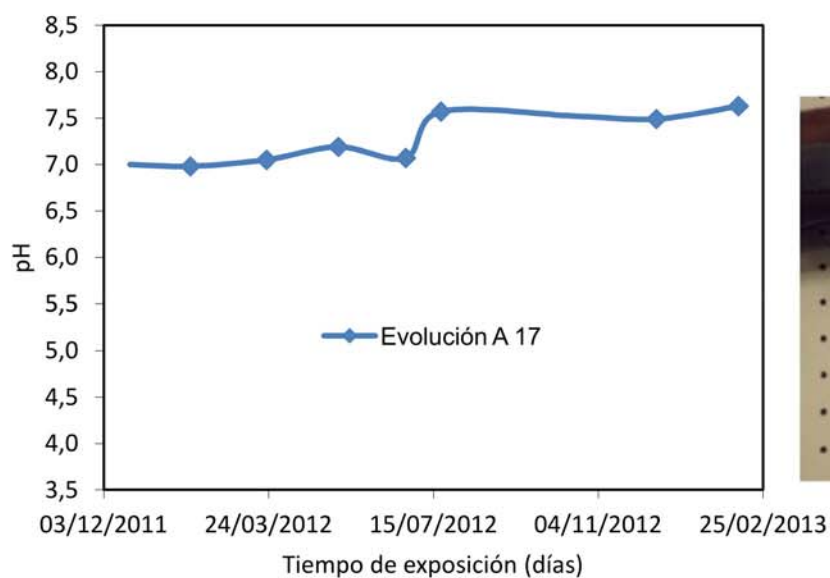
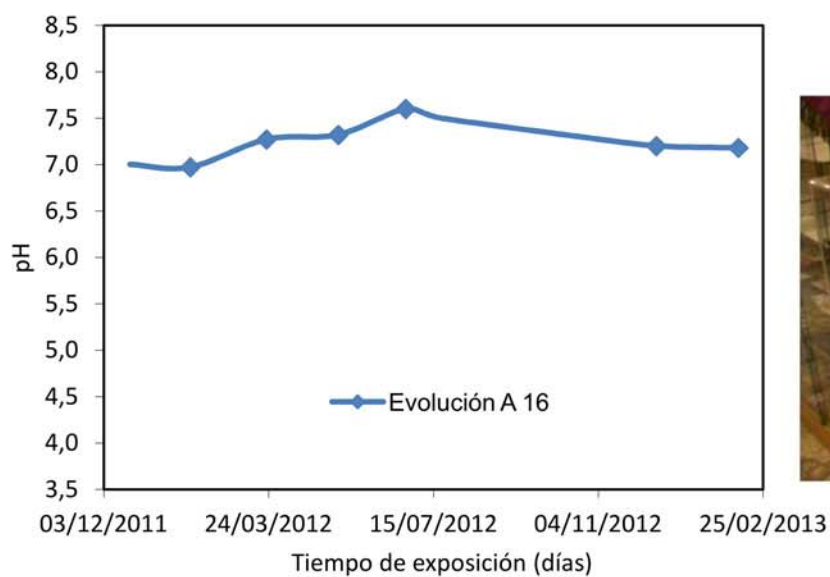


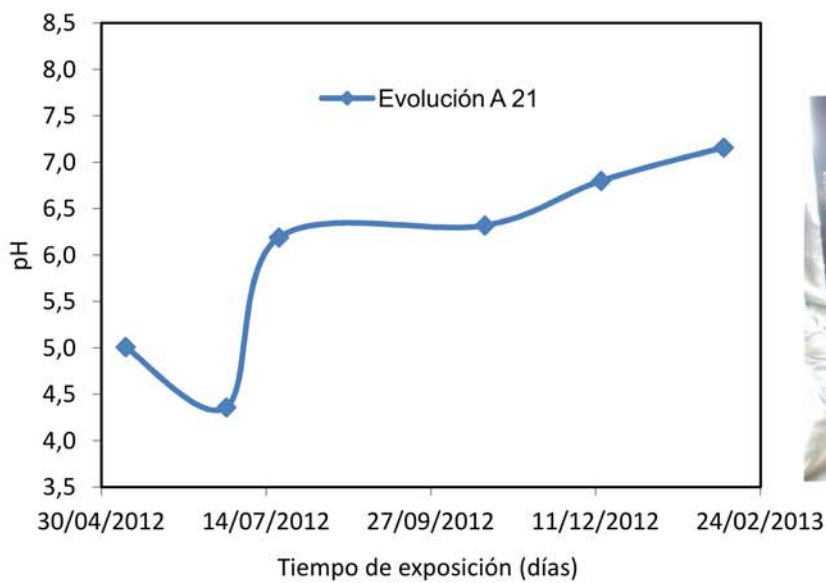
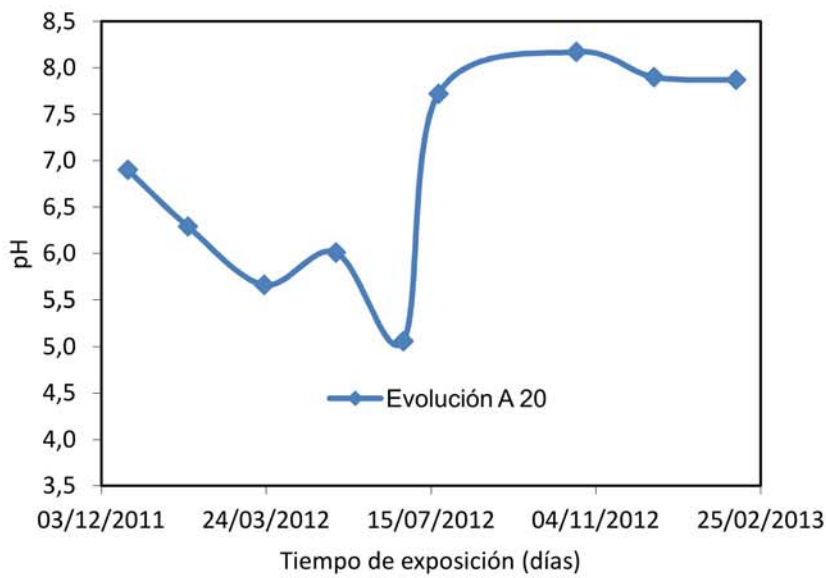
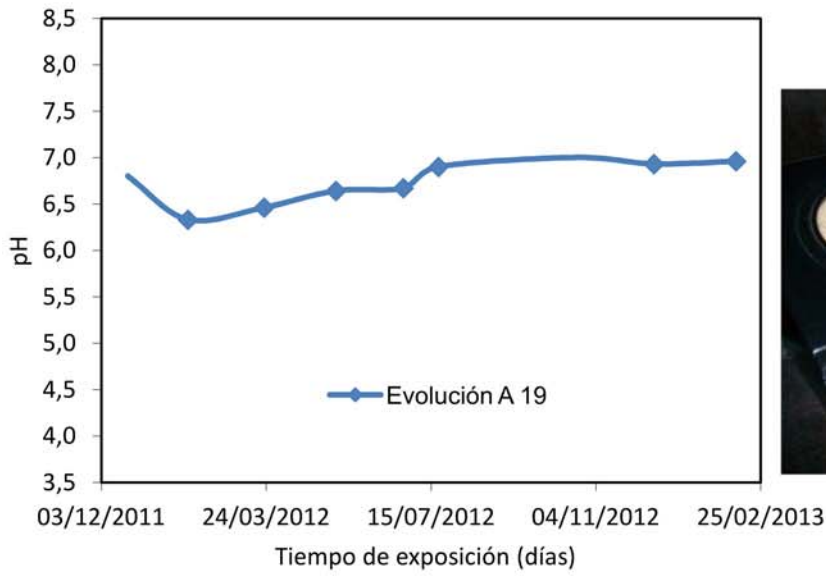


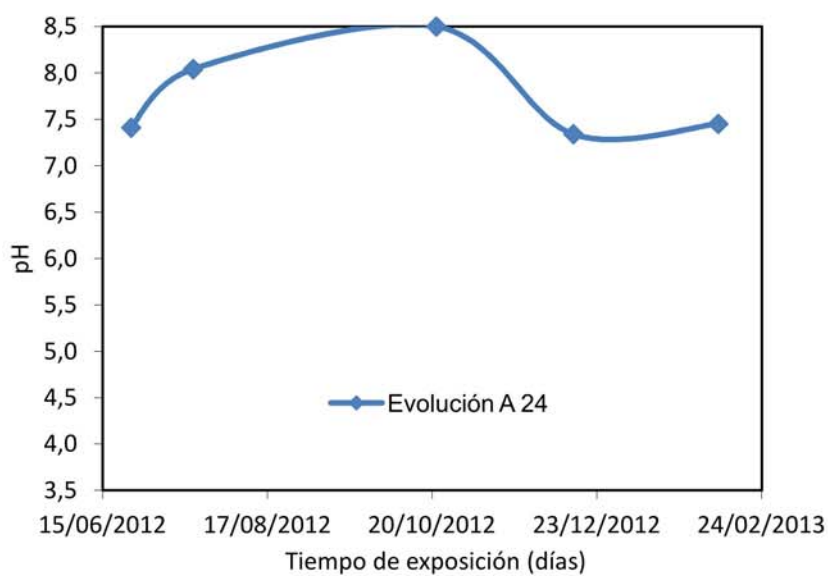
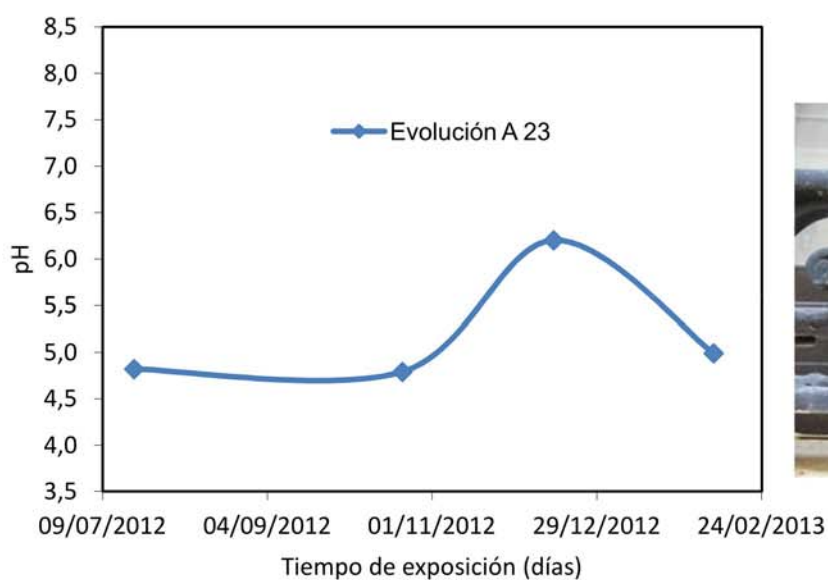
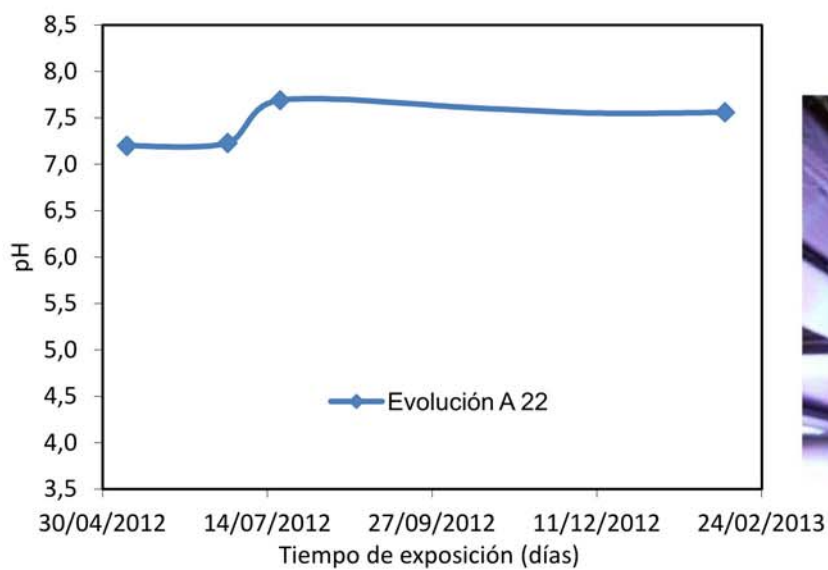


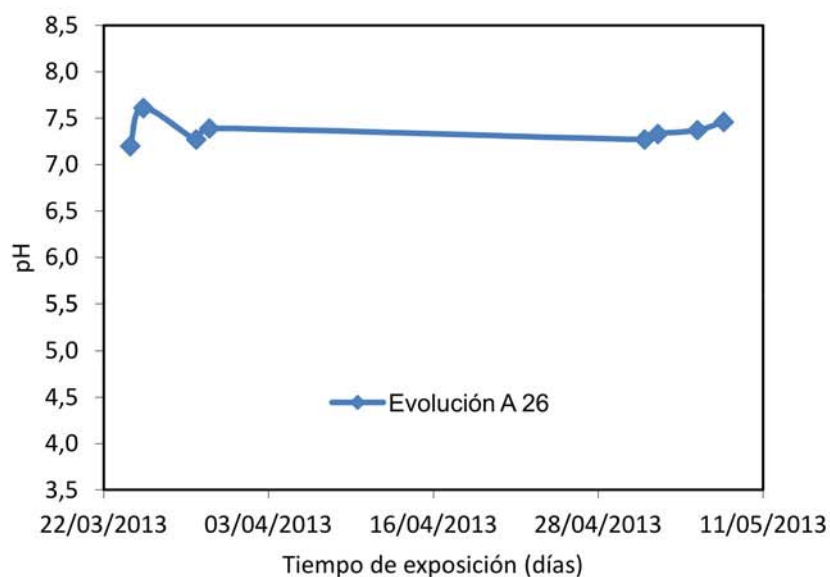
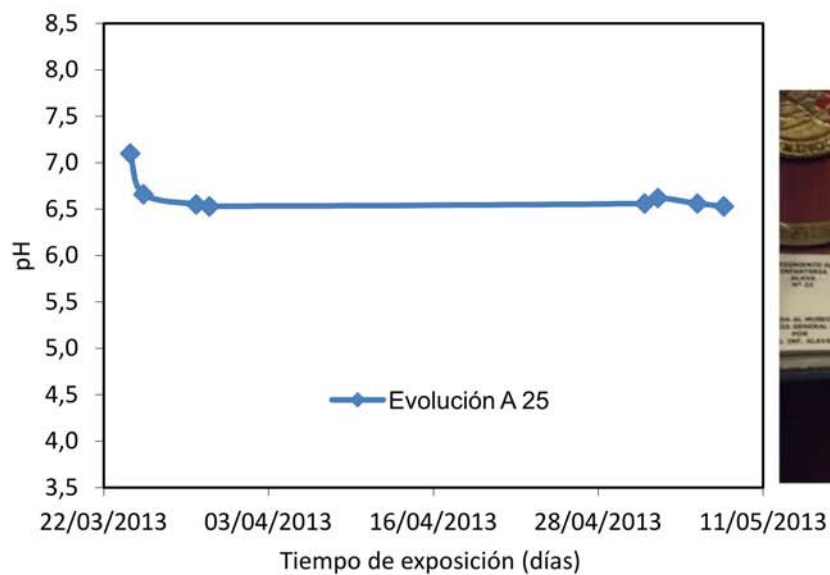




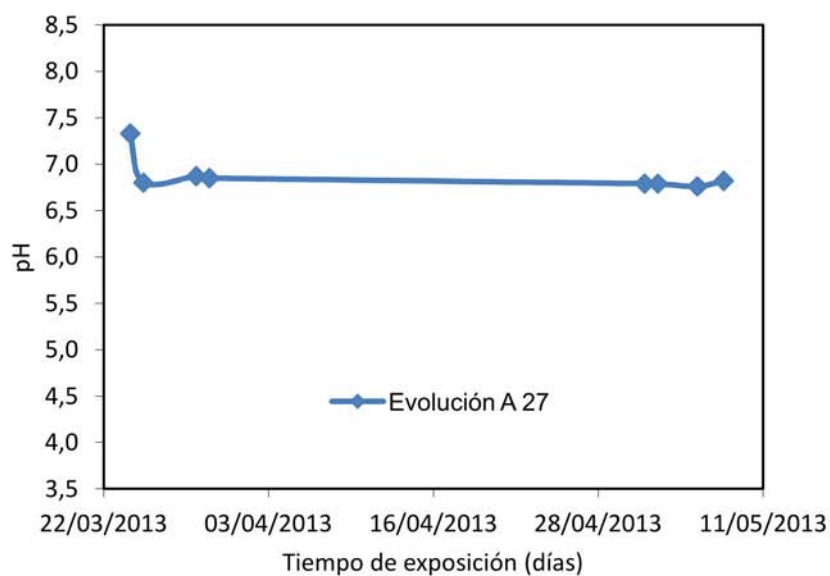


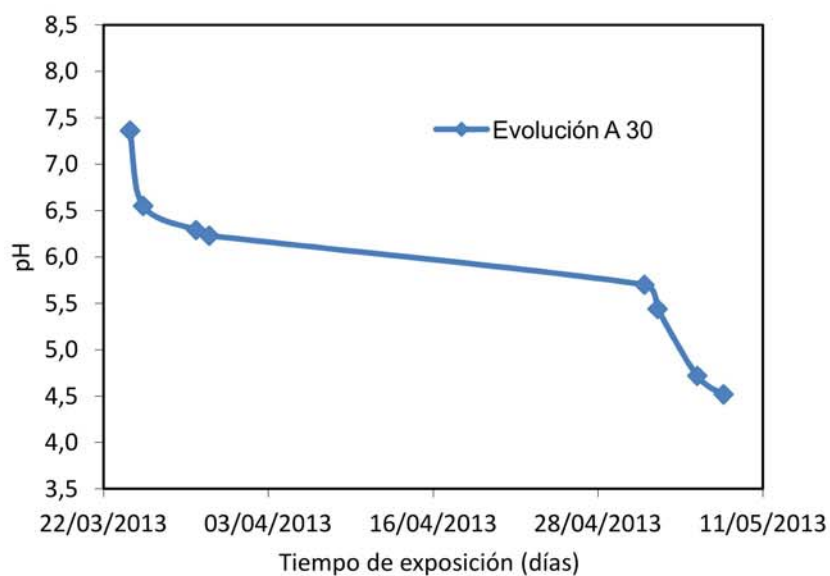
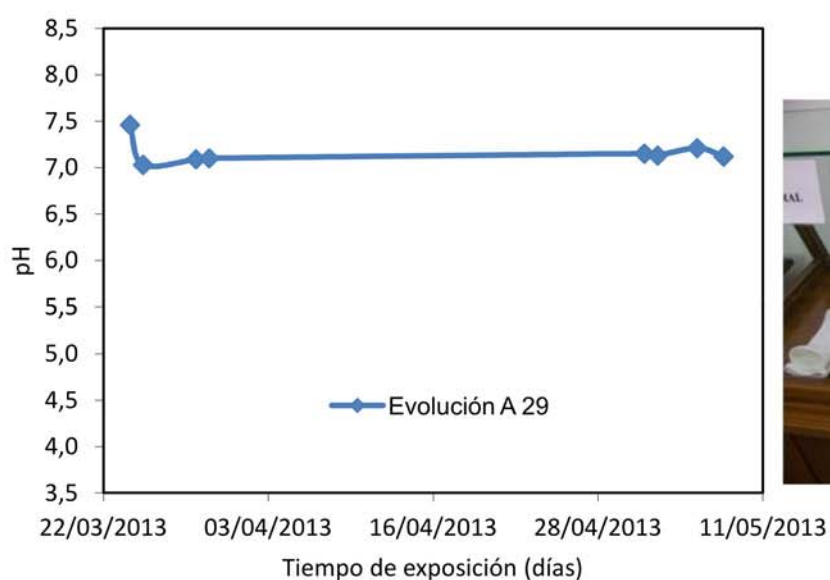
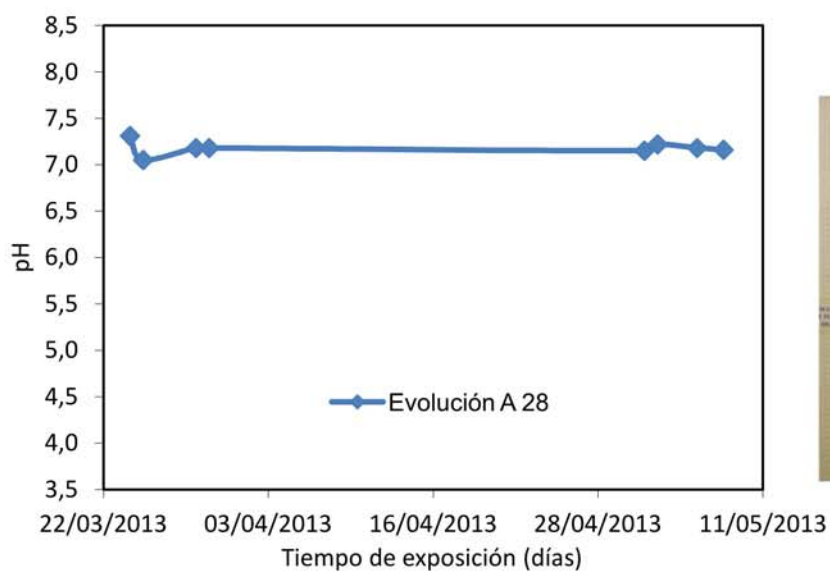




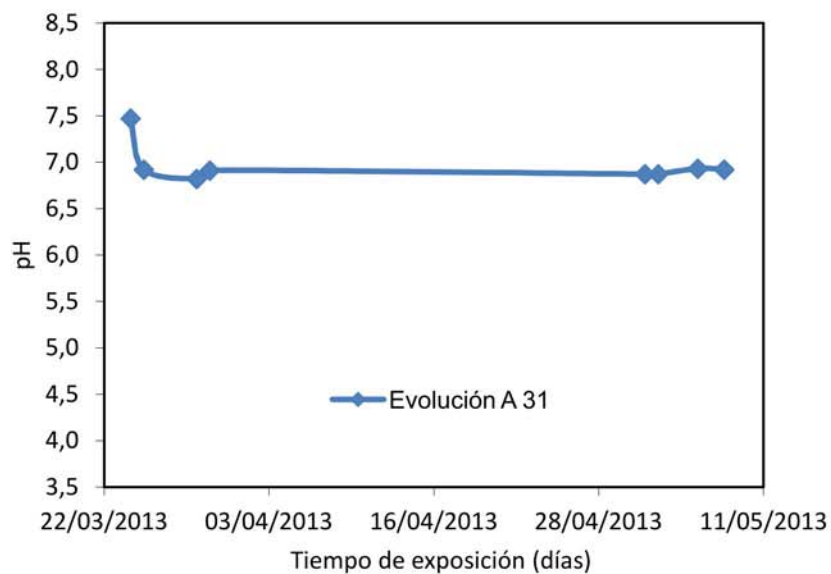


Ídem A 12

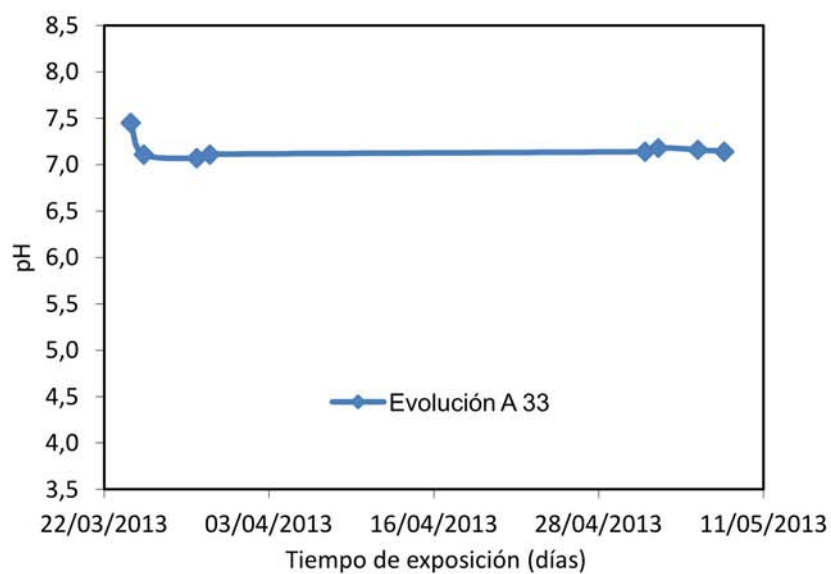
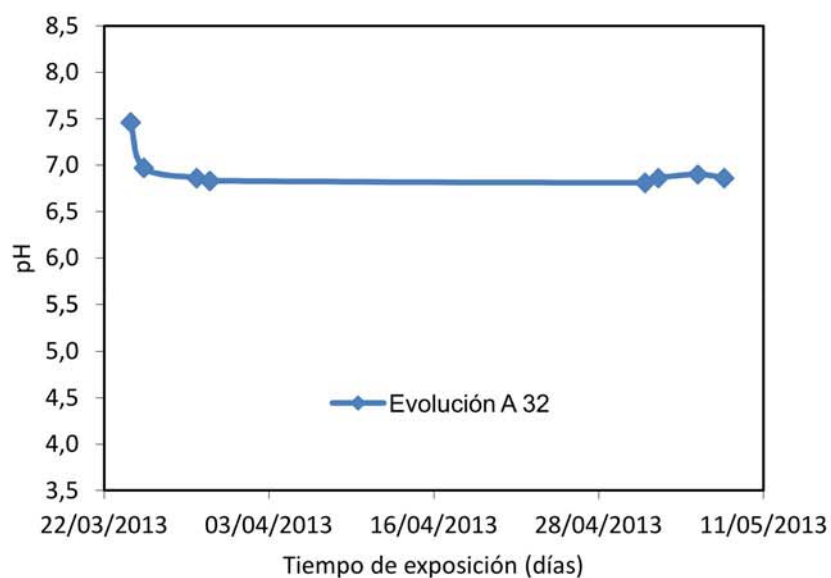




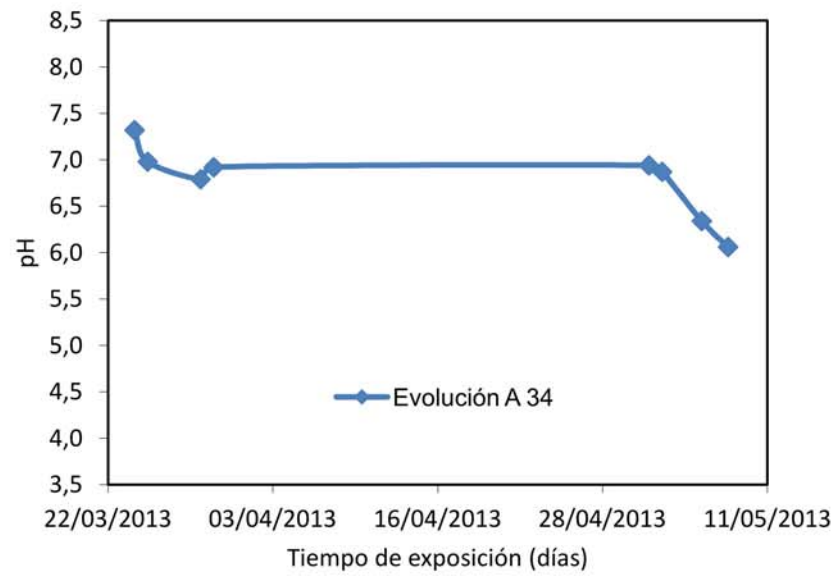
Ídem A 15



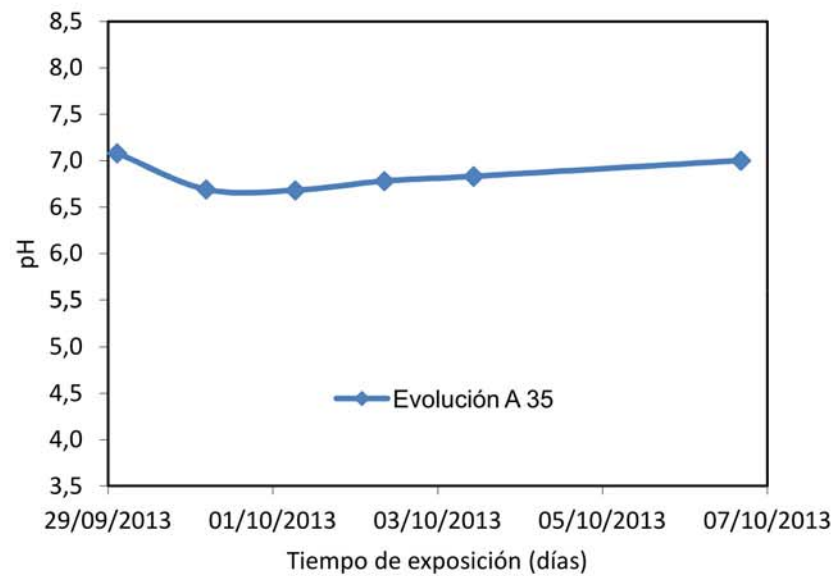
Ídem A 2



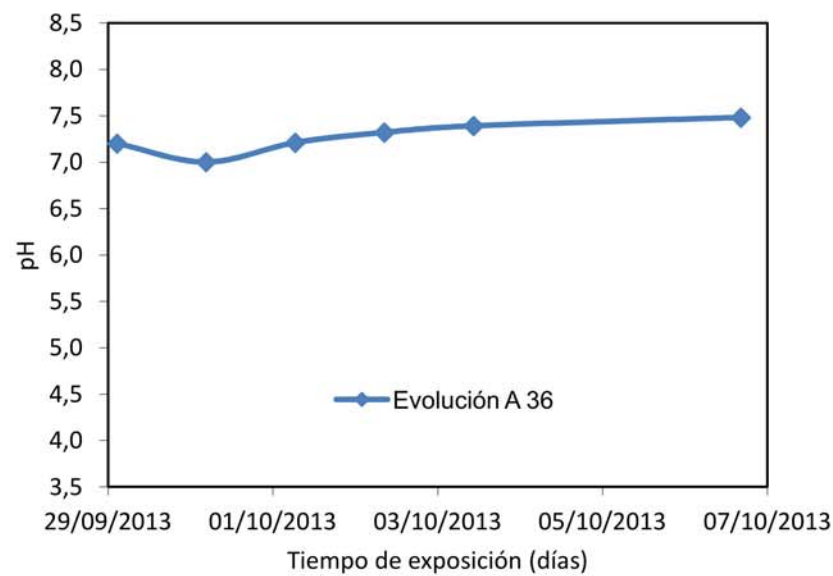
Ídem A 4



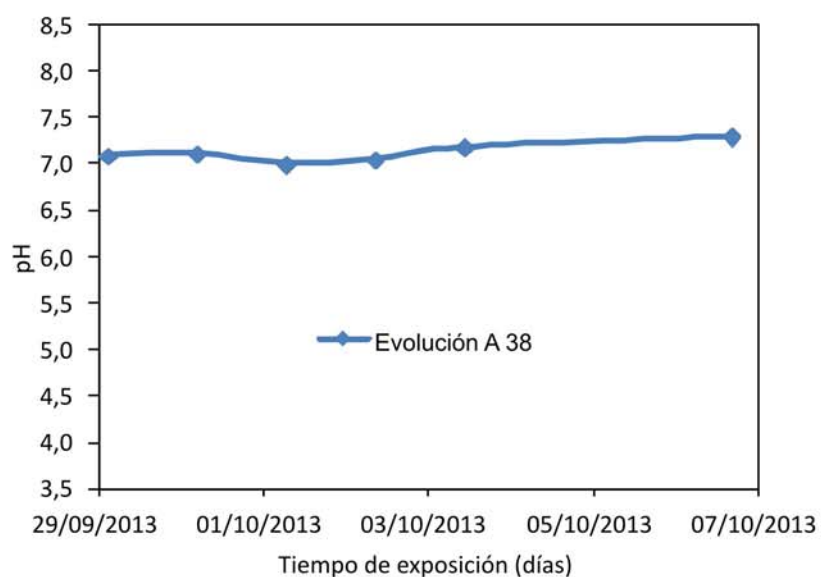
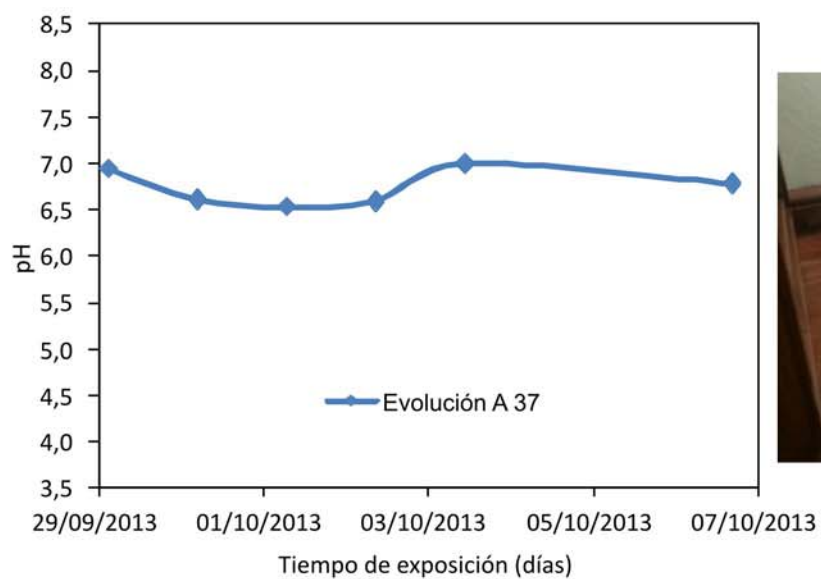
Ídem A 23



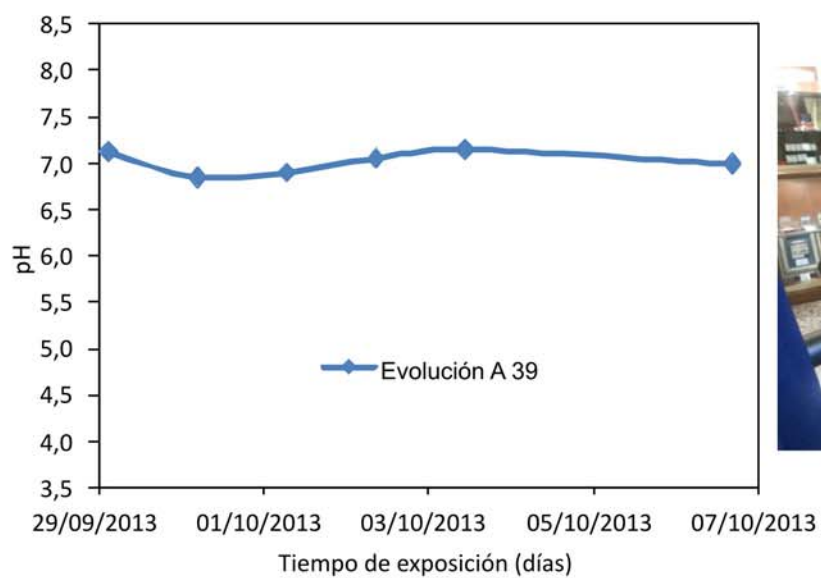
Ídem A 25

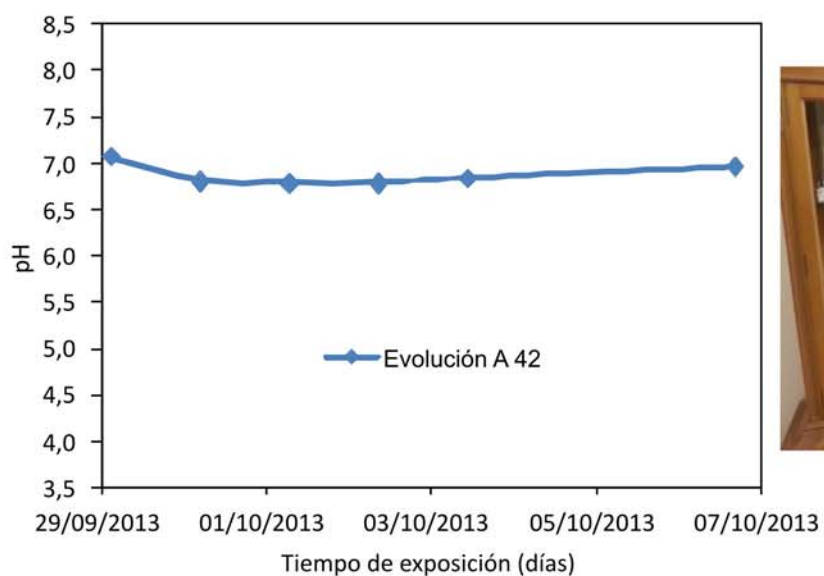
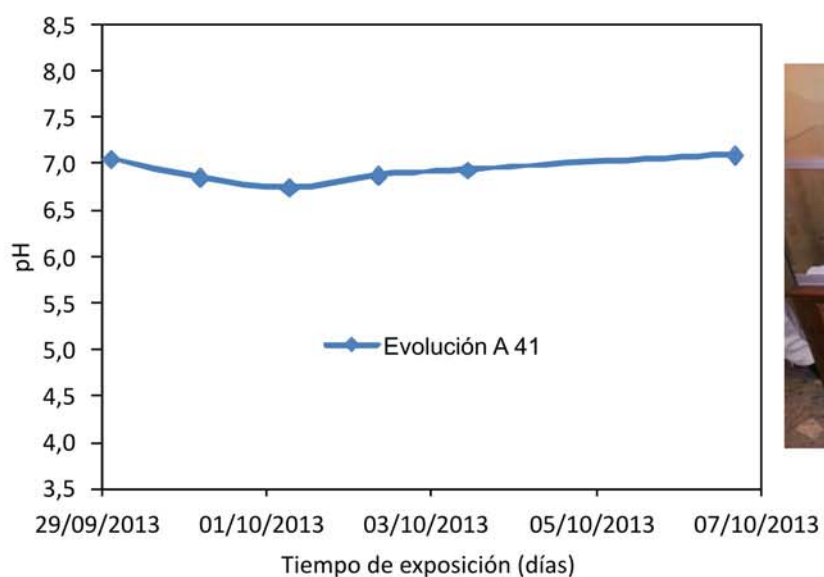
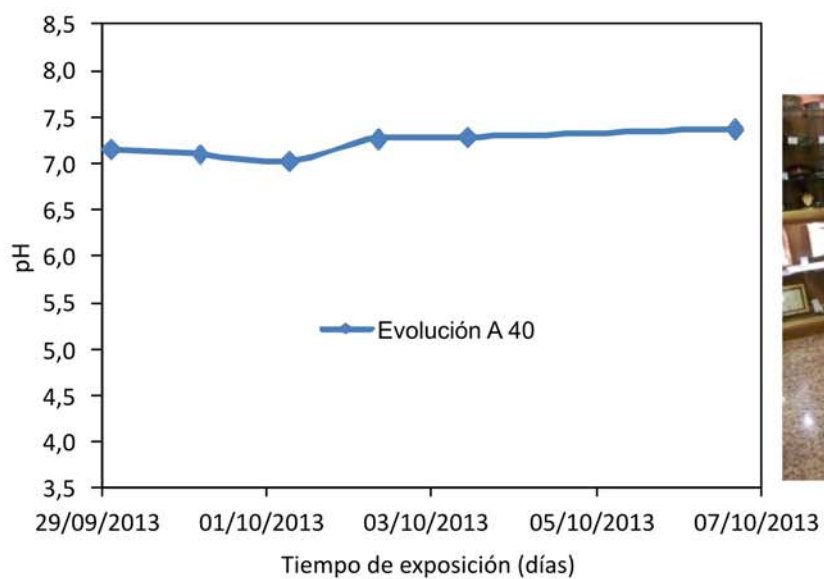


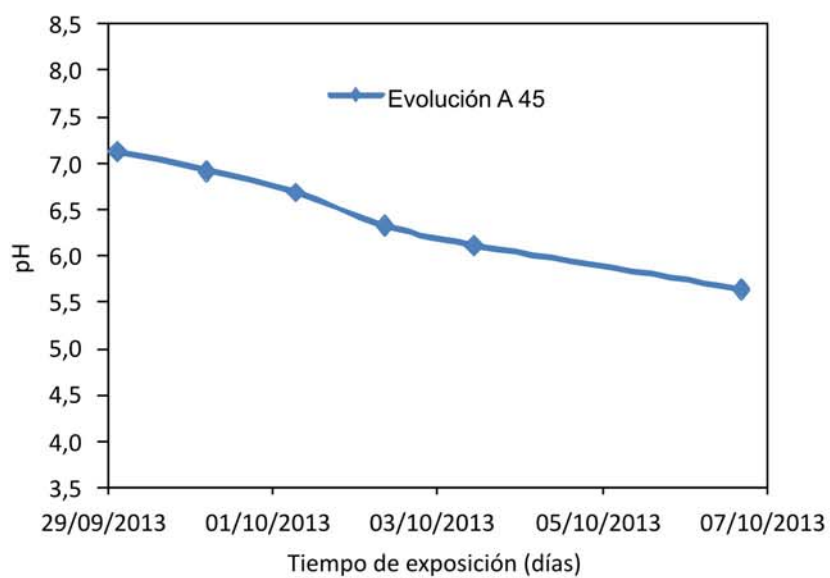
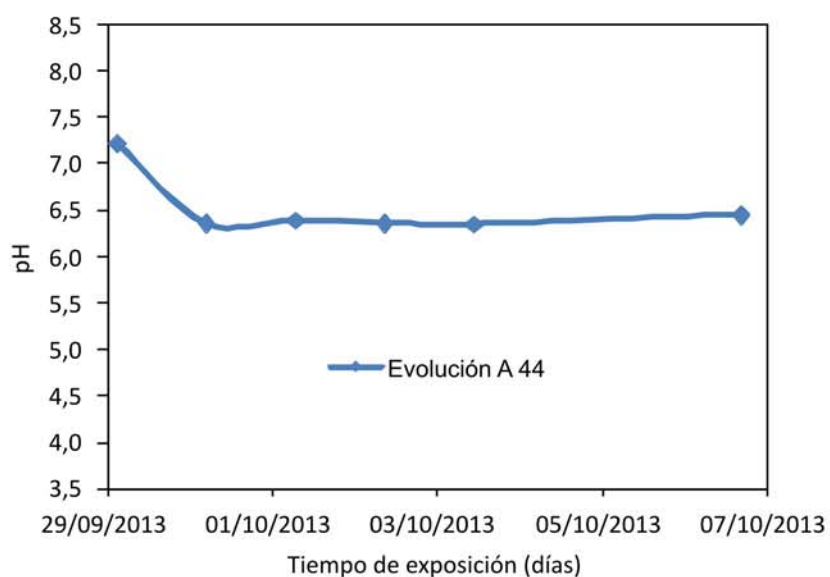
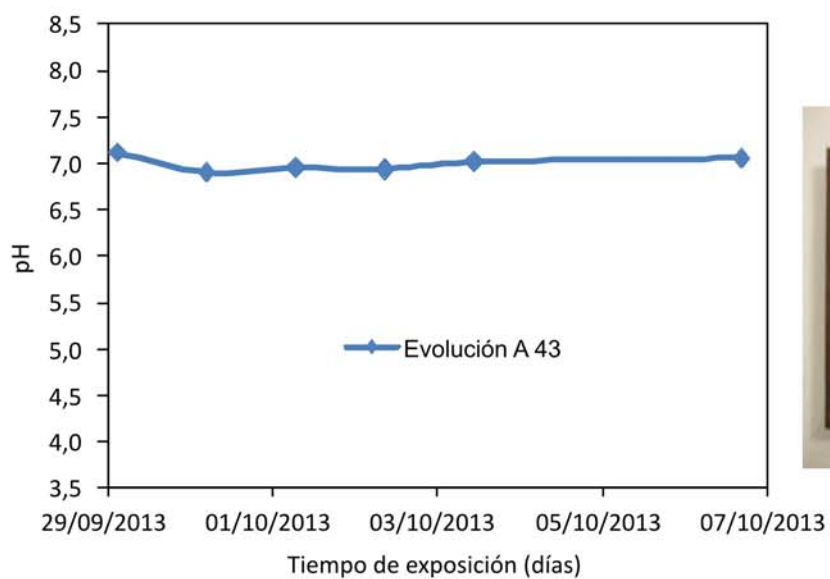
Ídem A 29



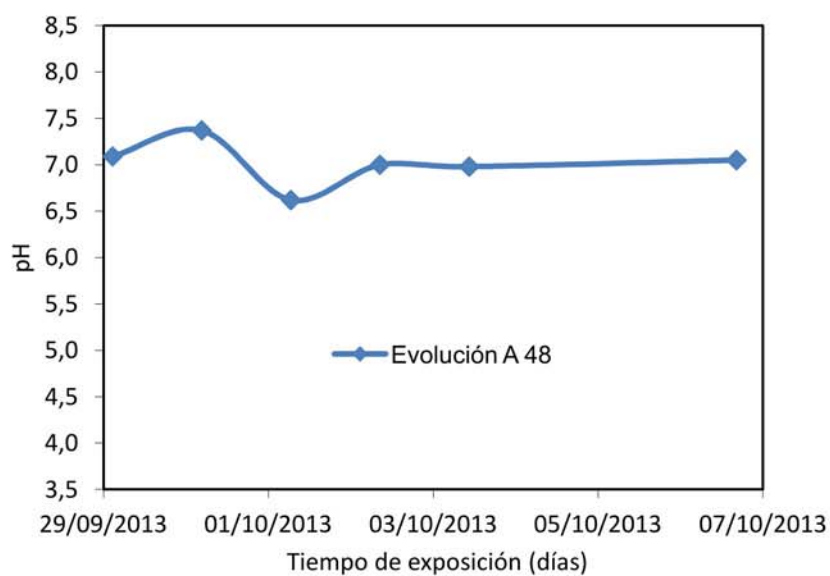
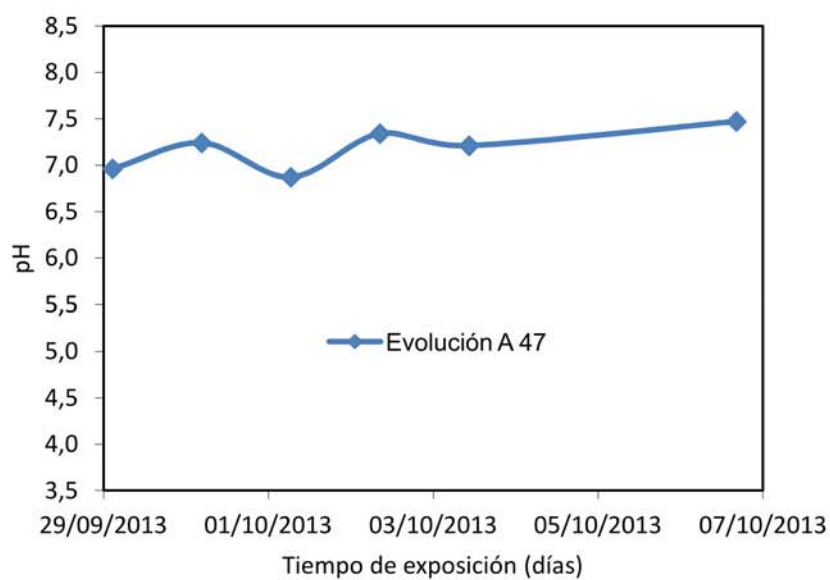
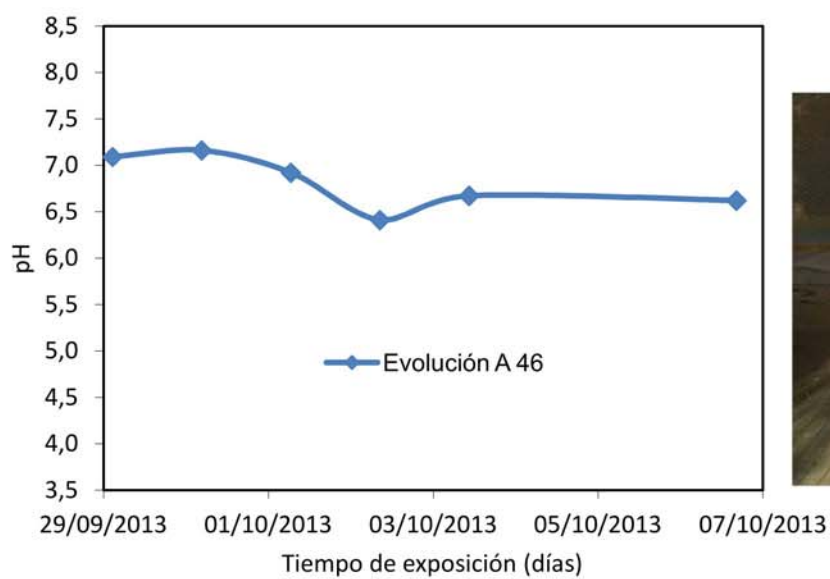
Ídem A 10

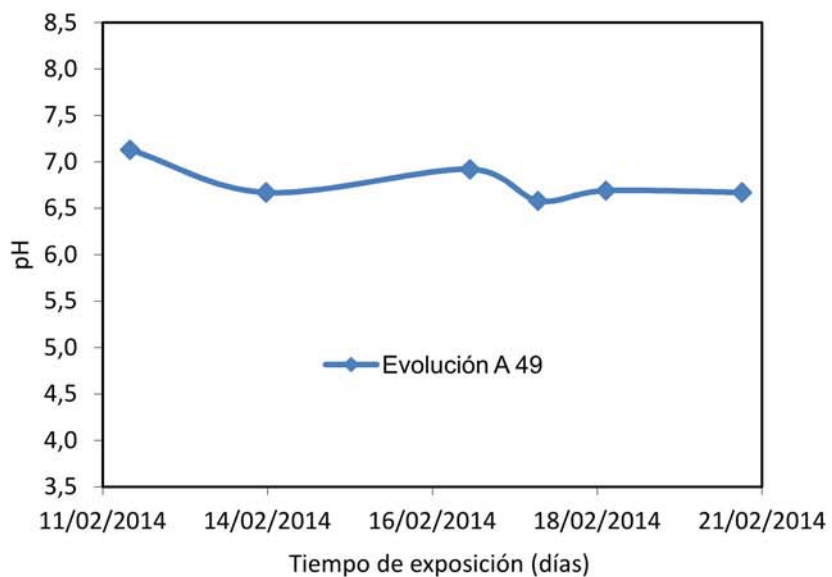




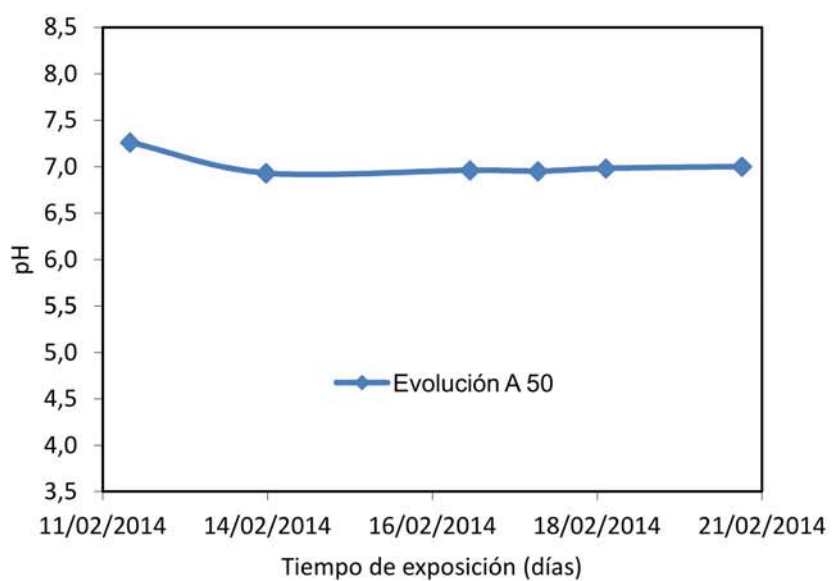


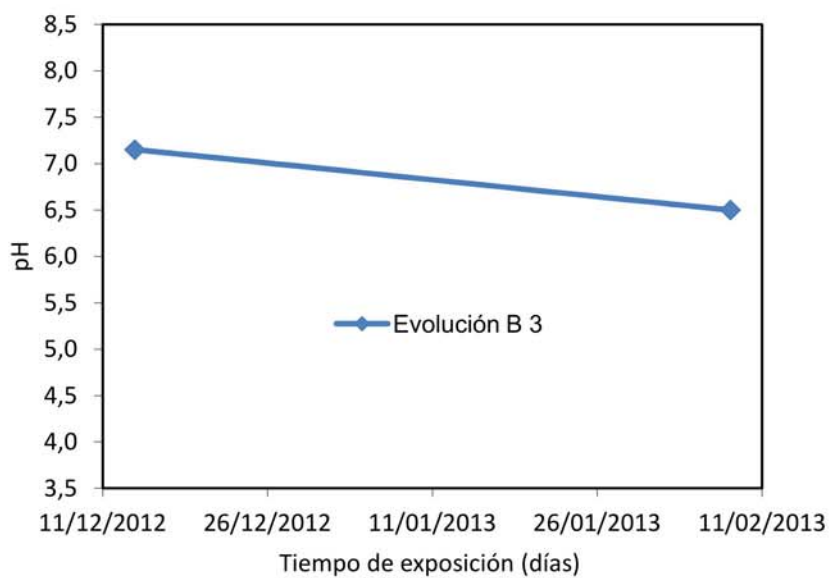
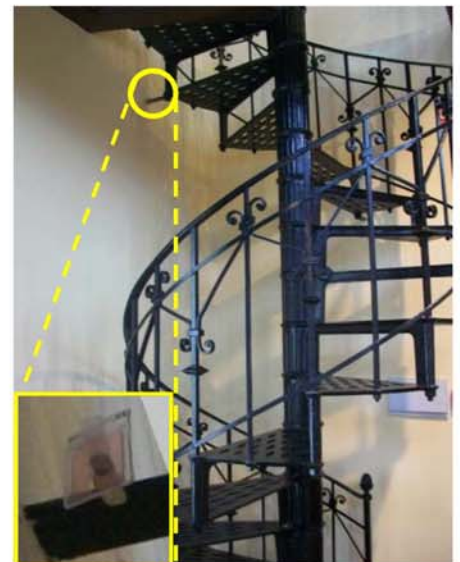
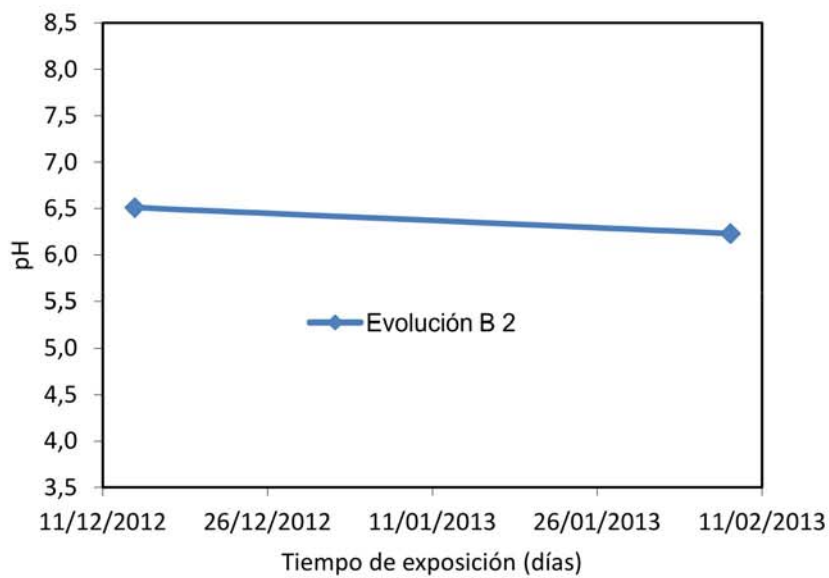
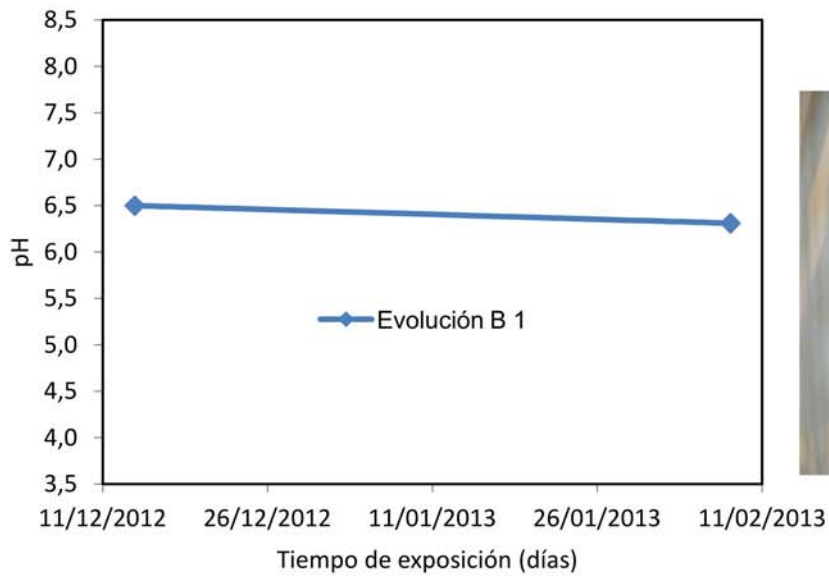
Ídem A 15

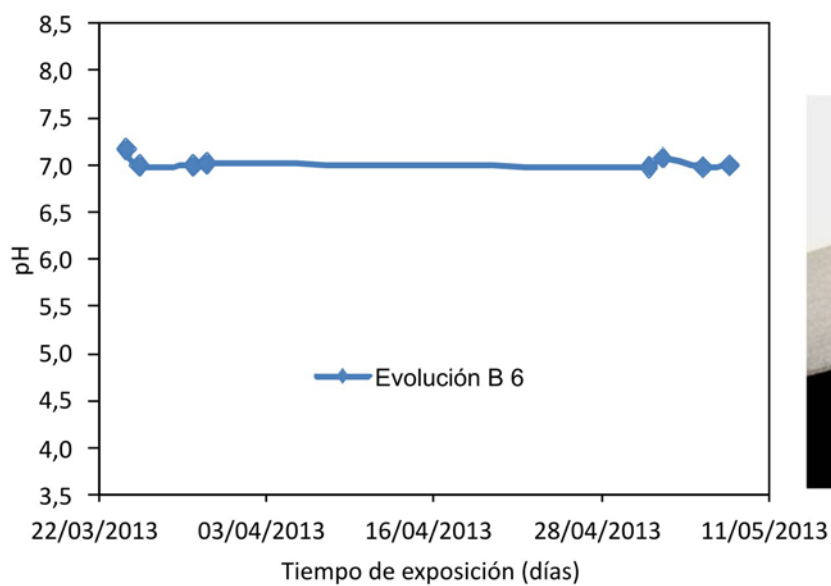
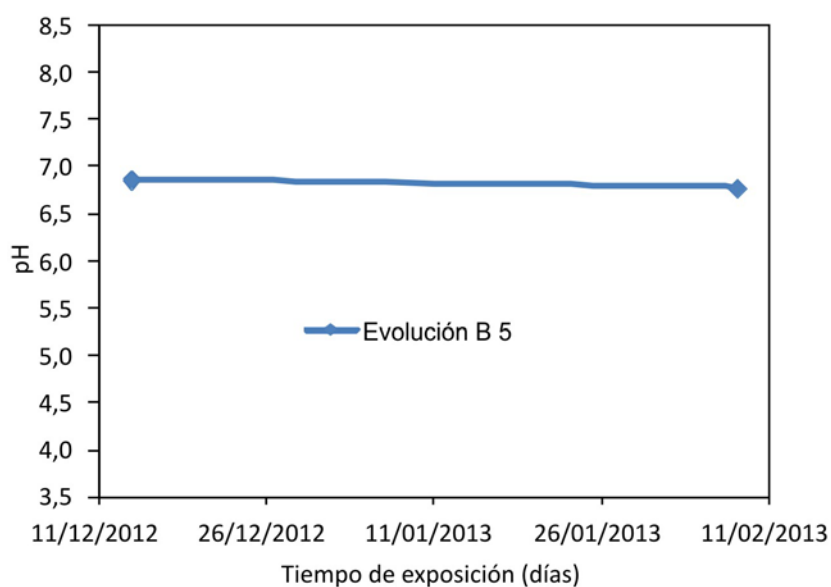
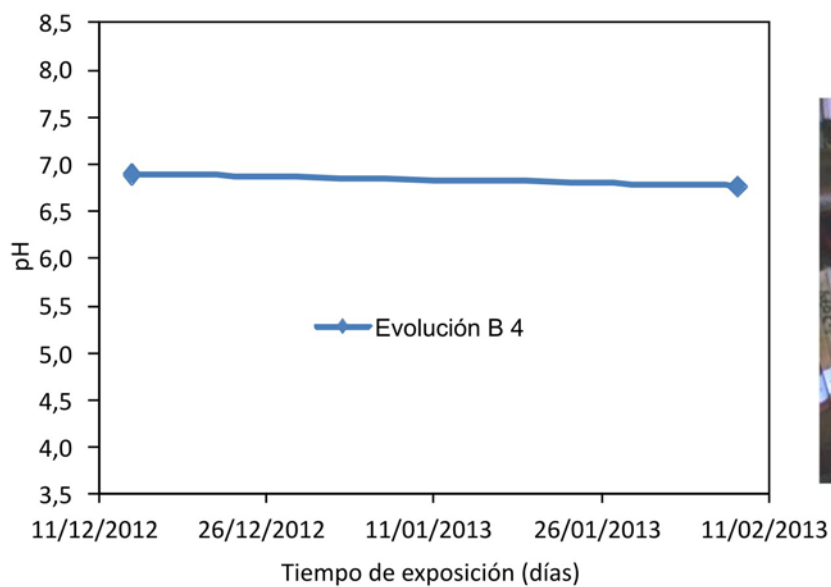


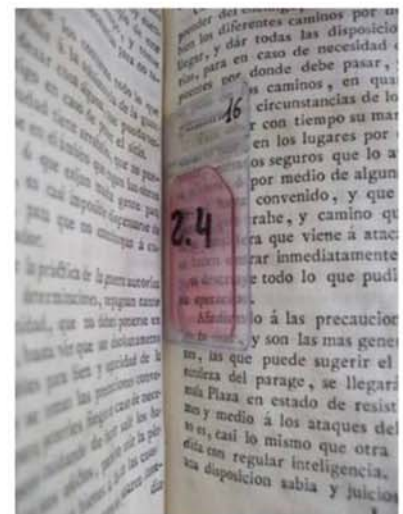
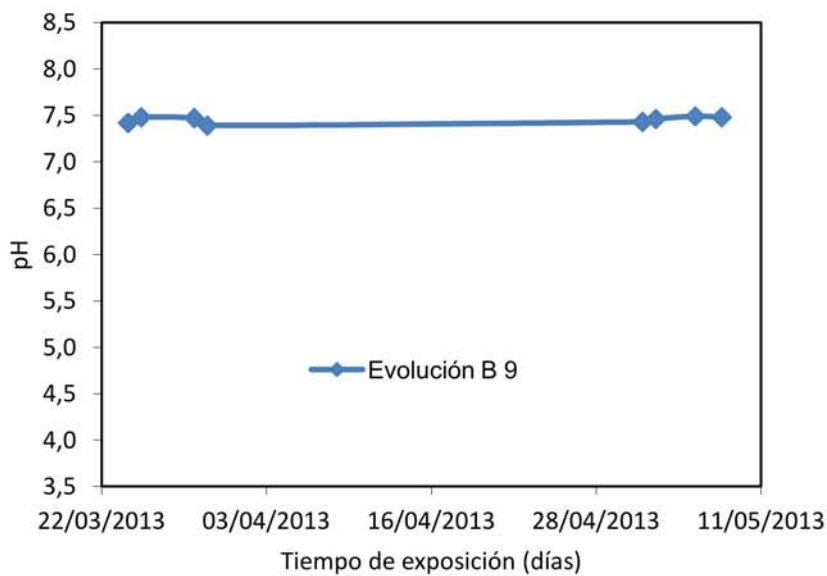
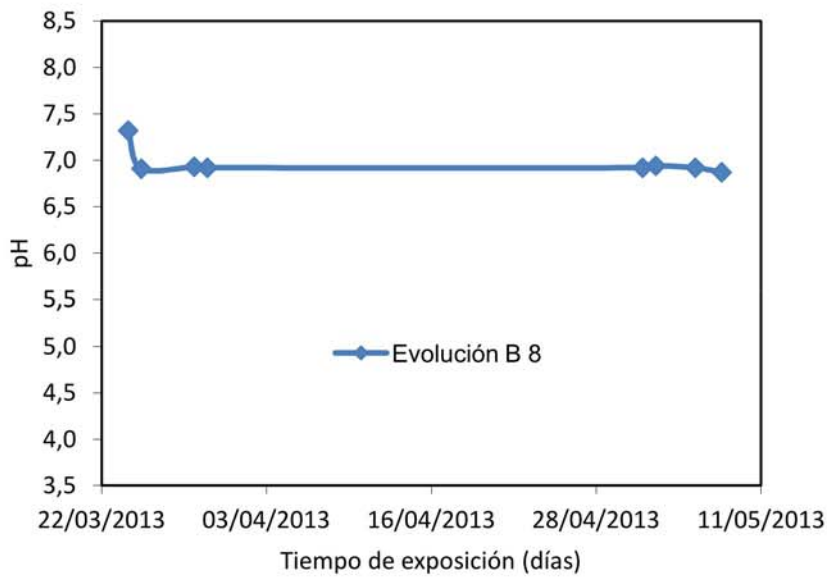
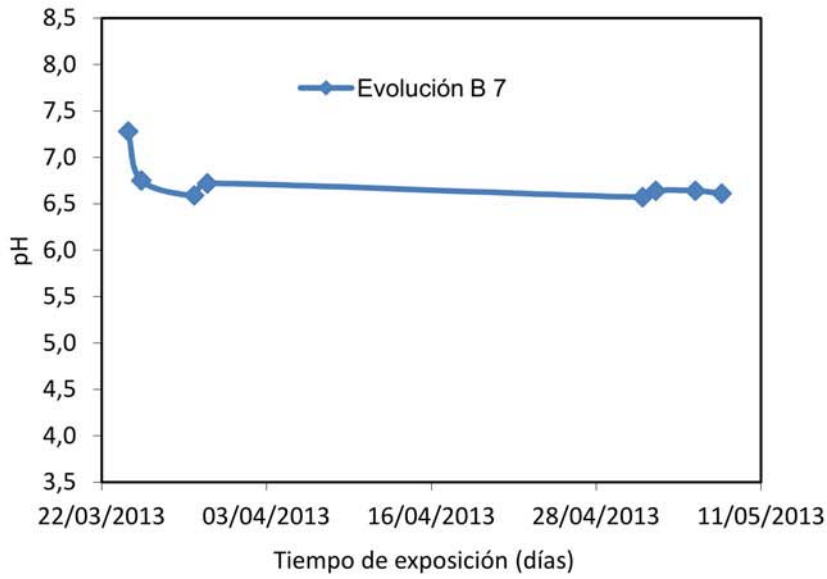


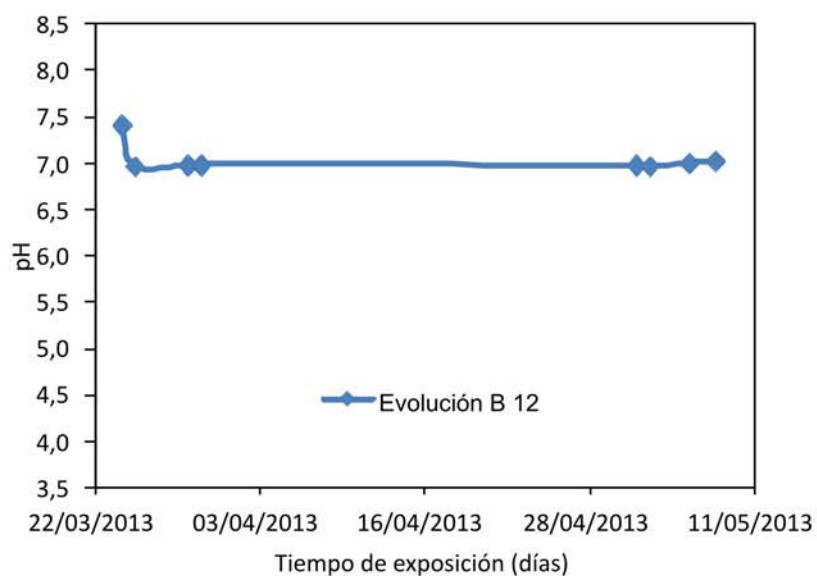
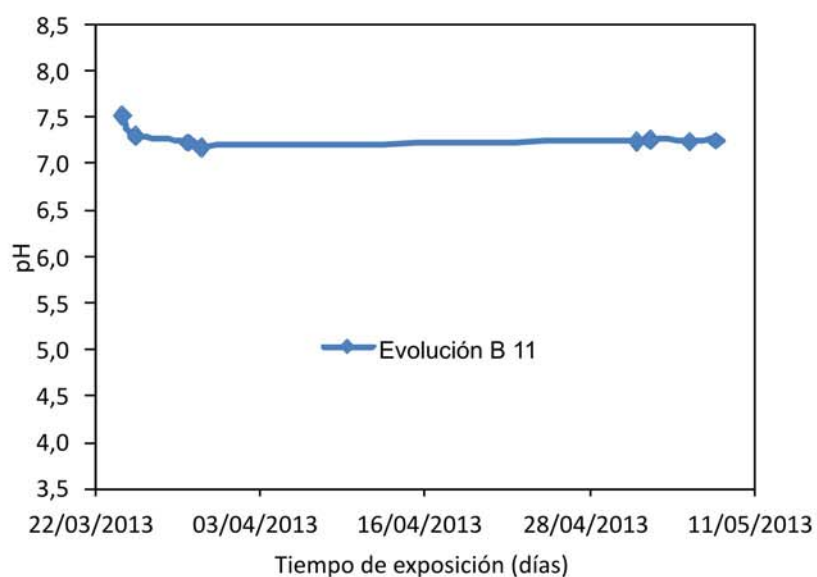
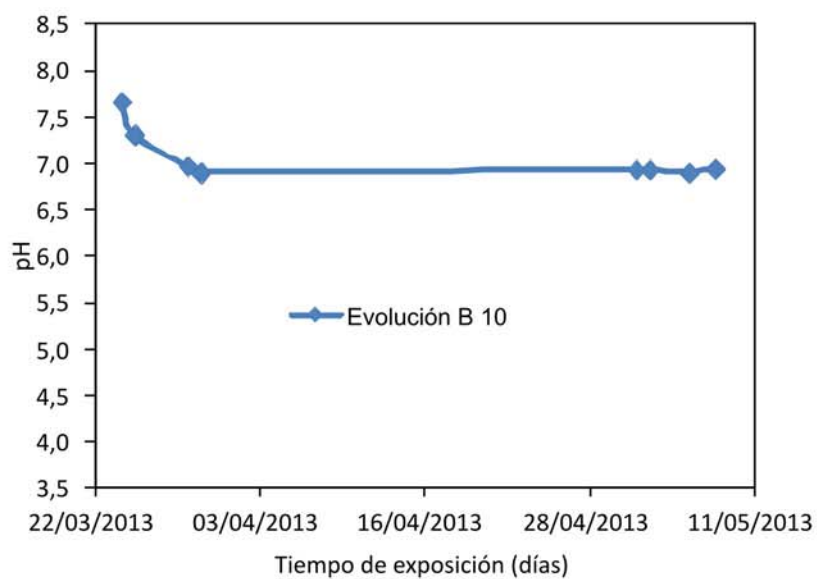
Ídem A 25

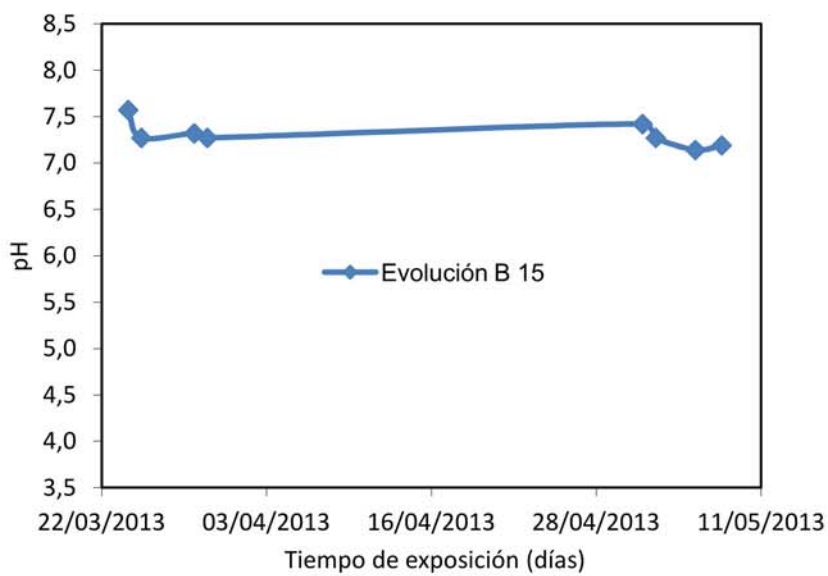
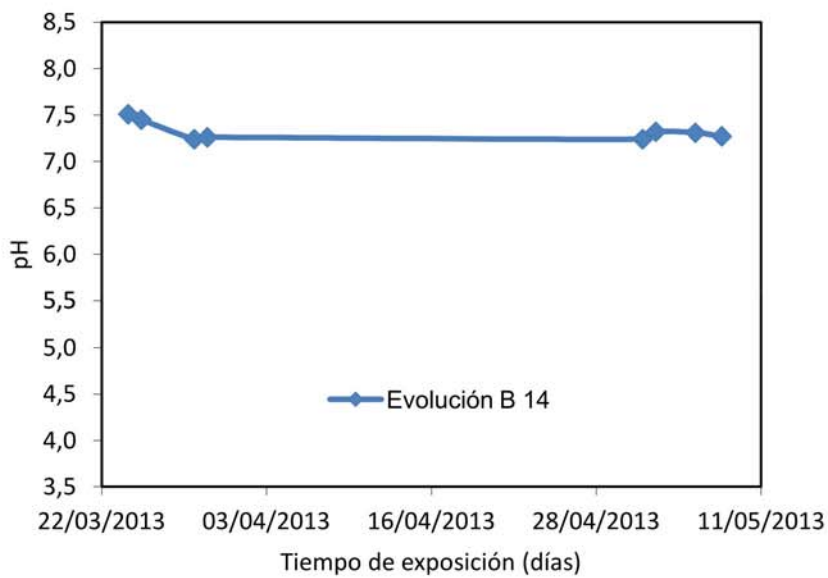
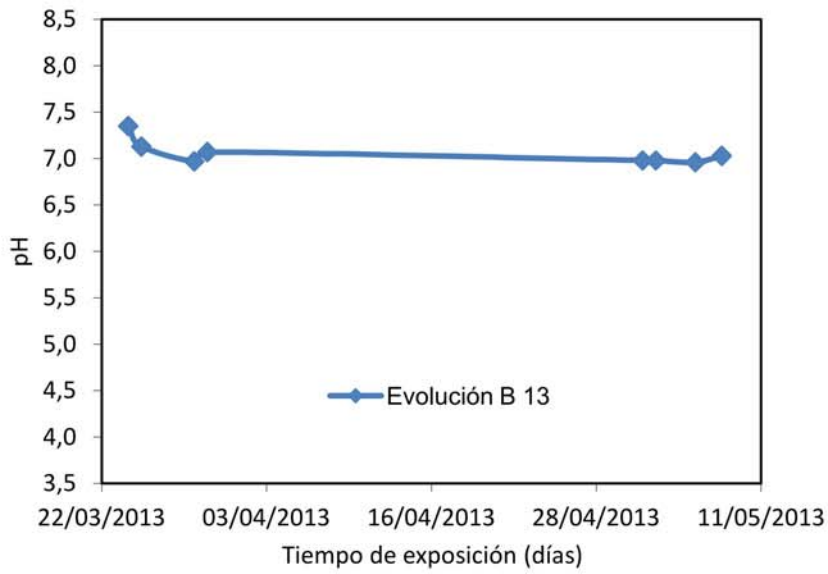


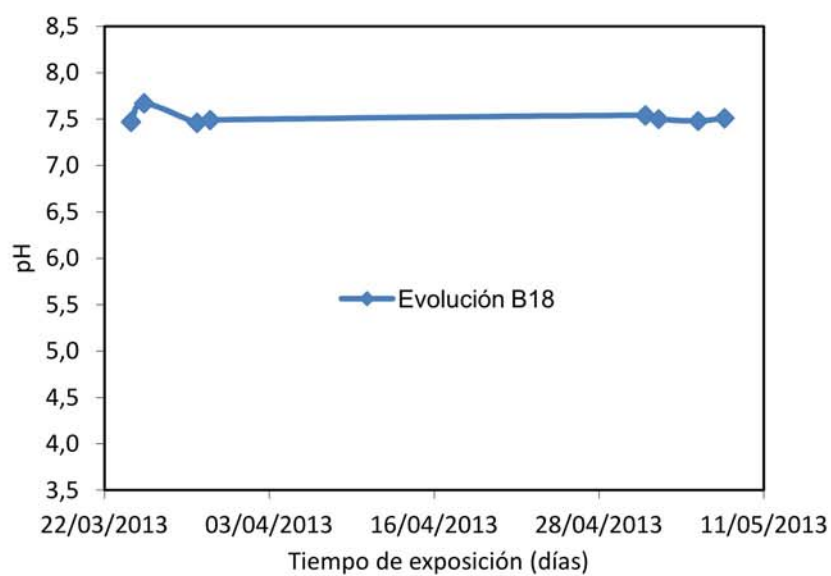
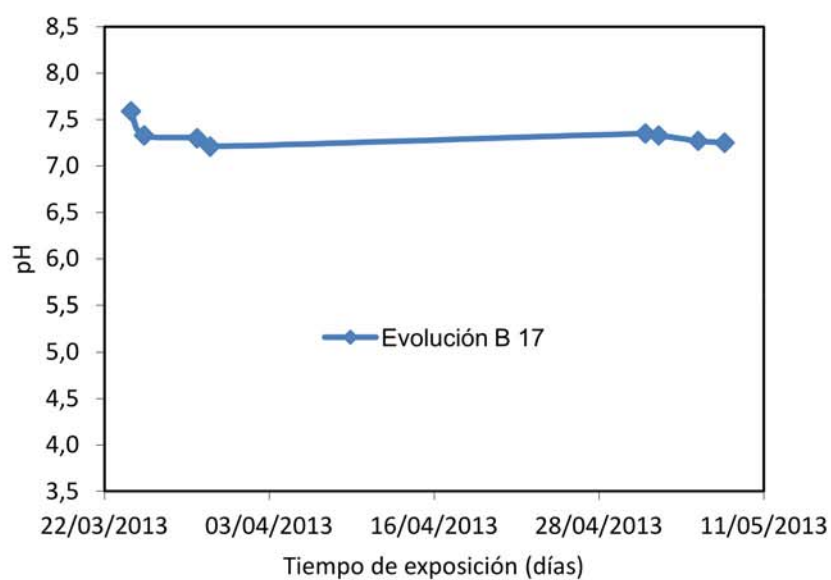
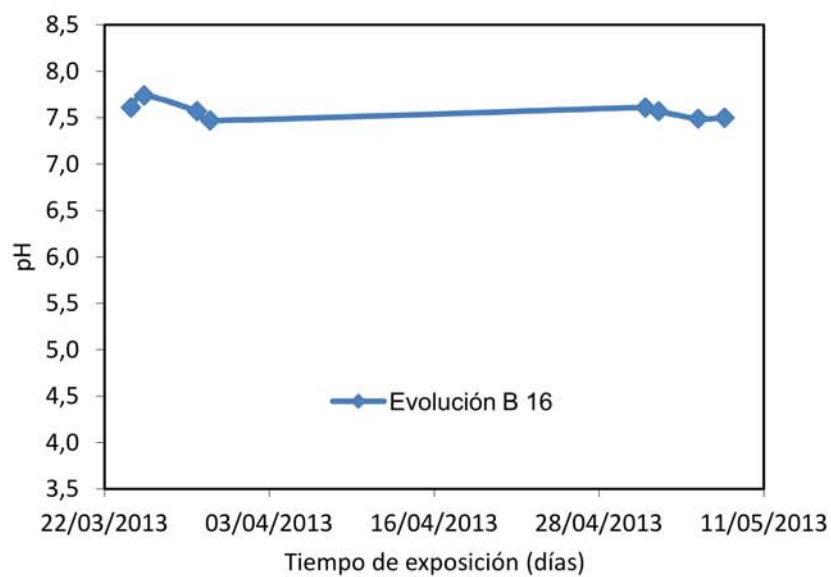


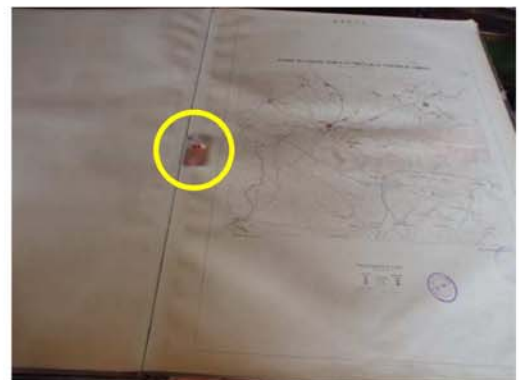
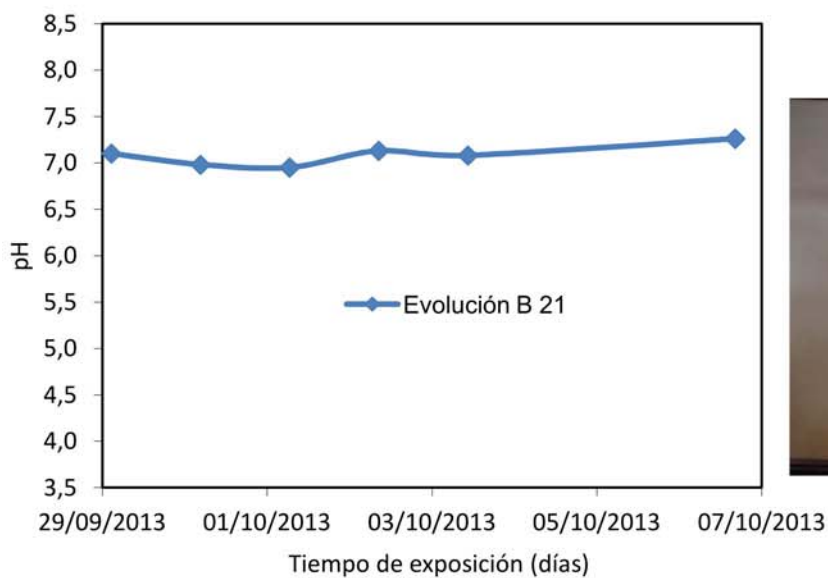
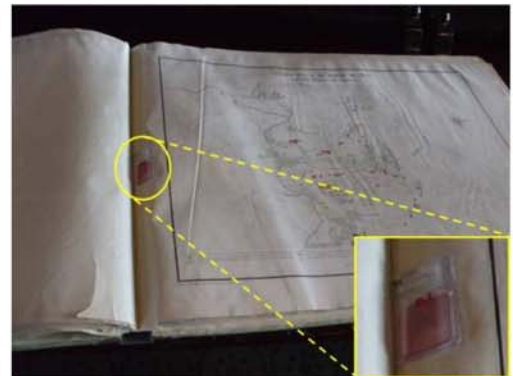
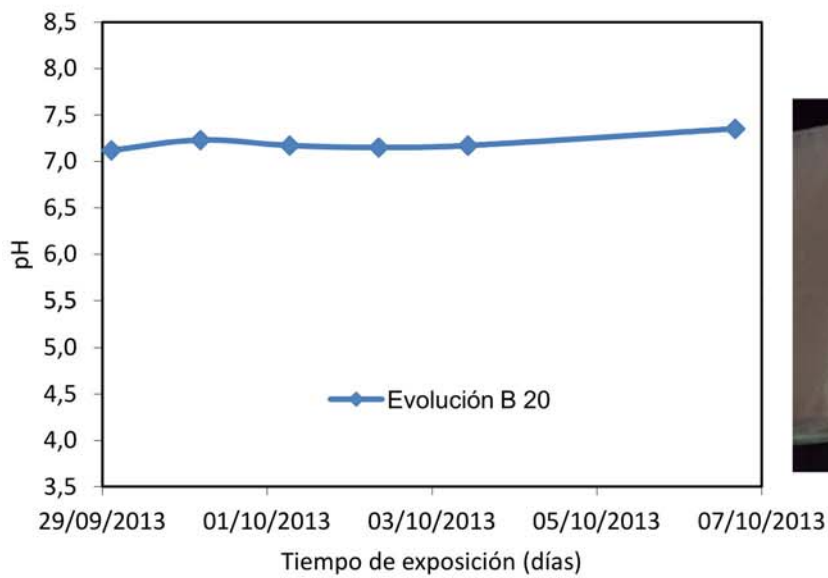
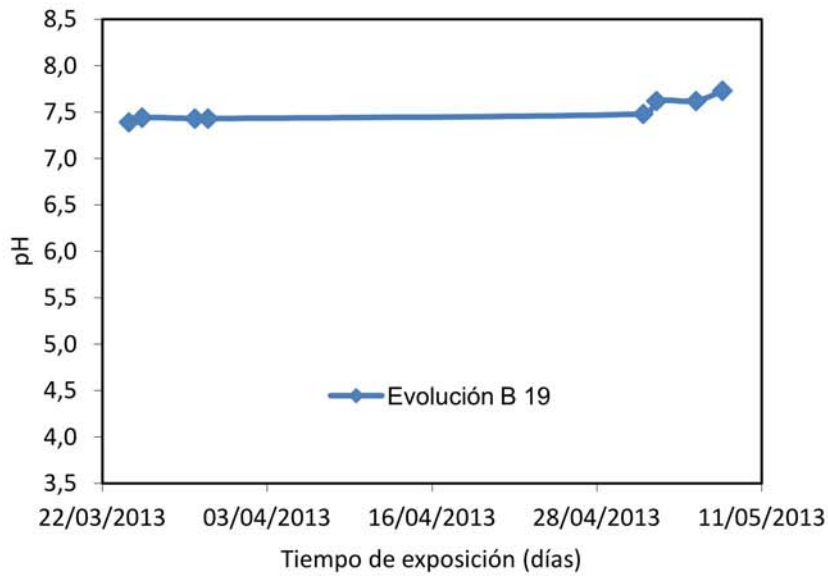


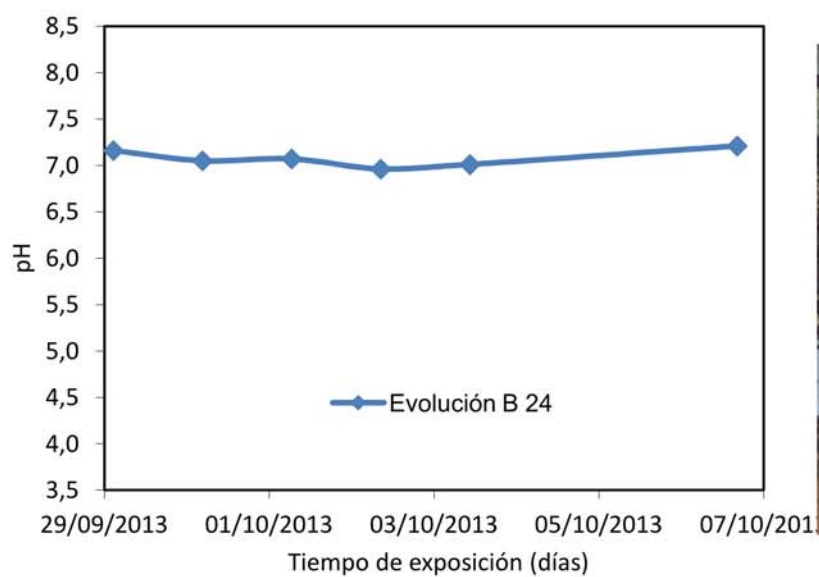
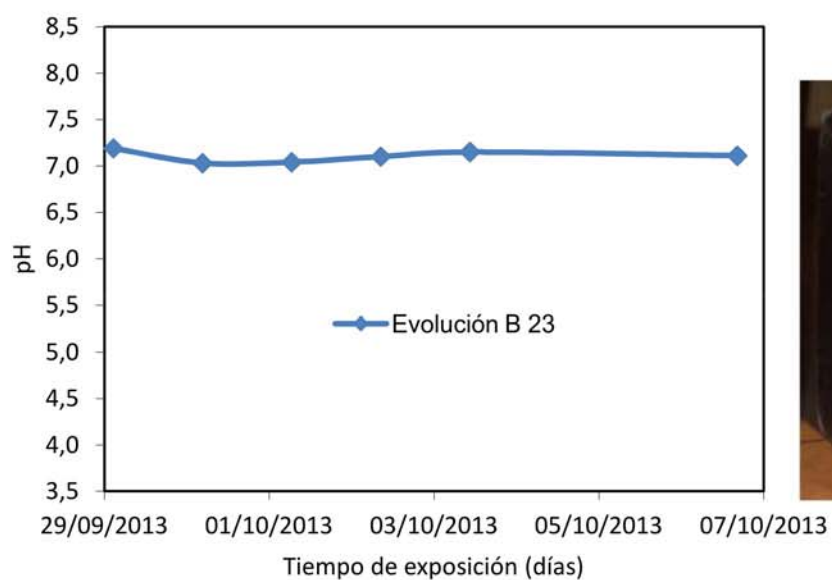
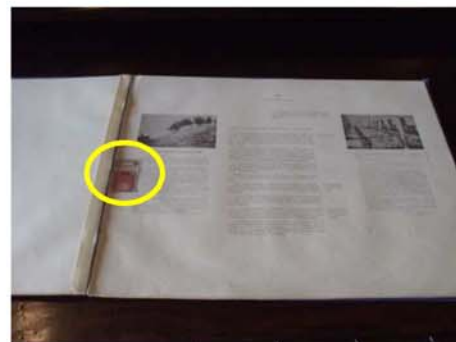
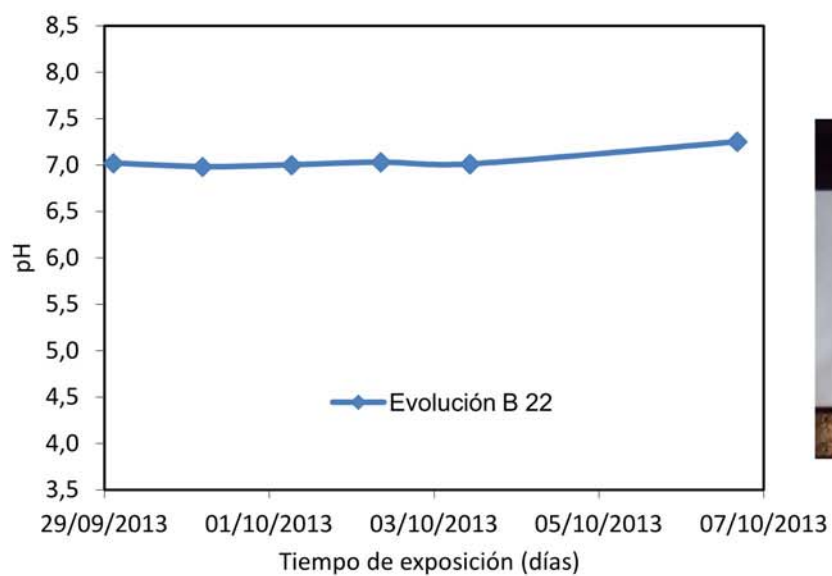


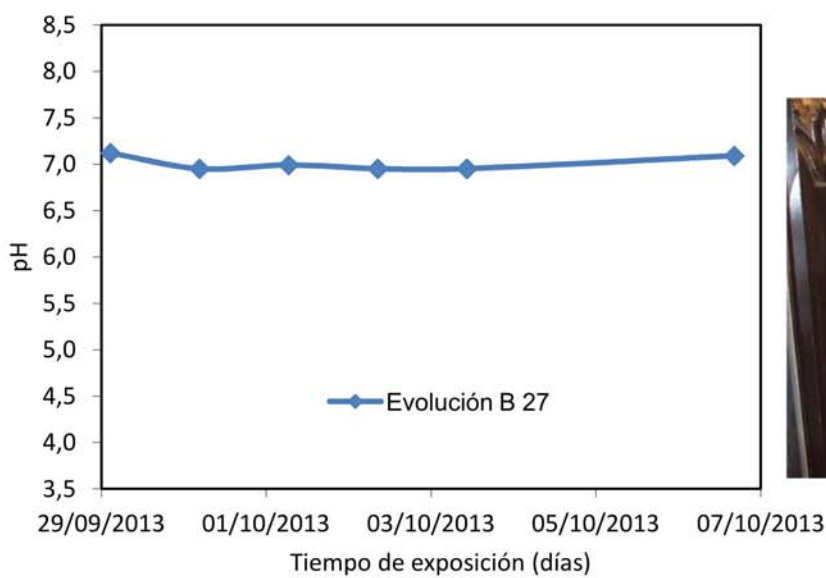
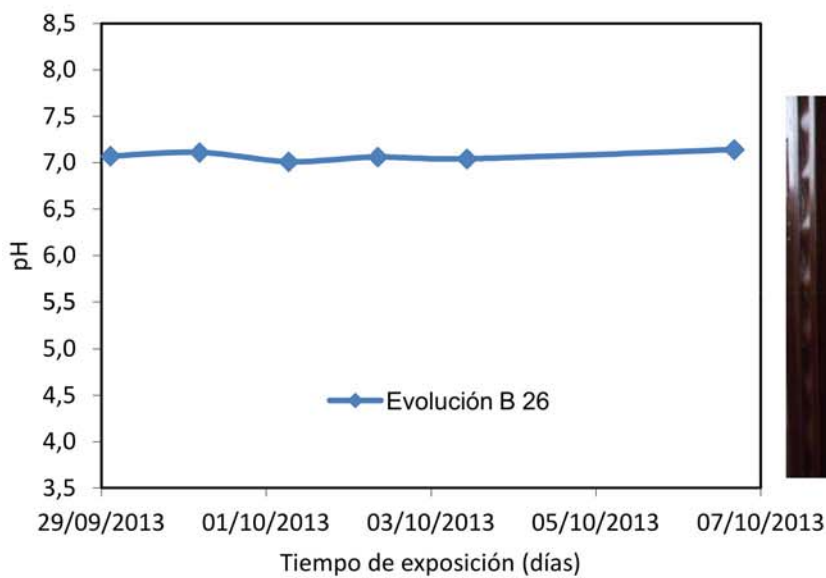
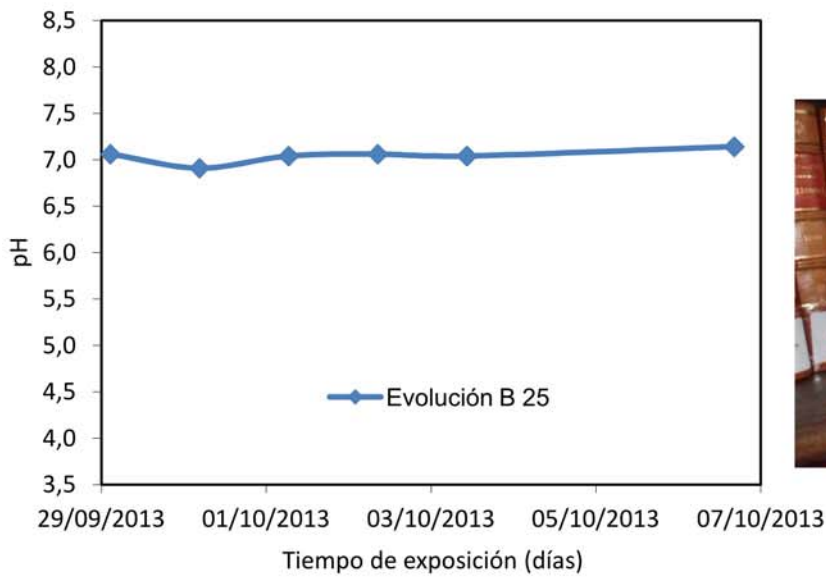


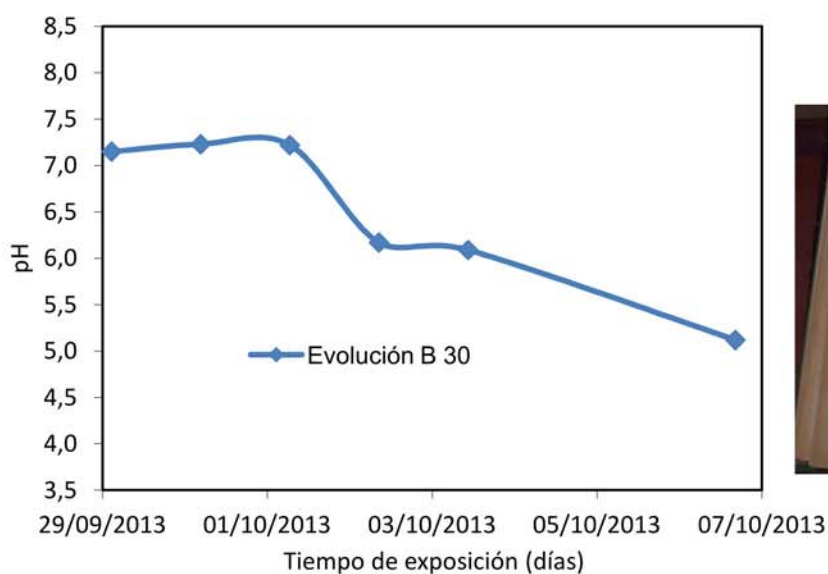
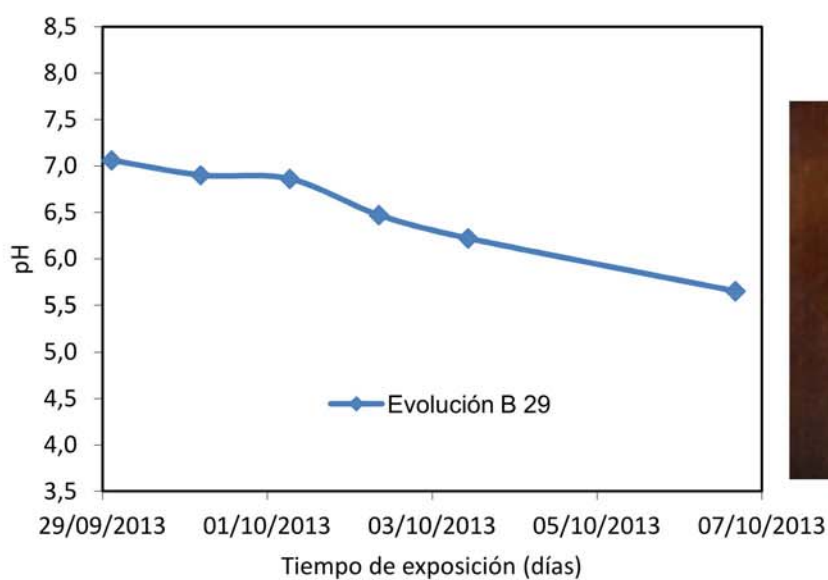
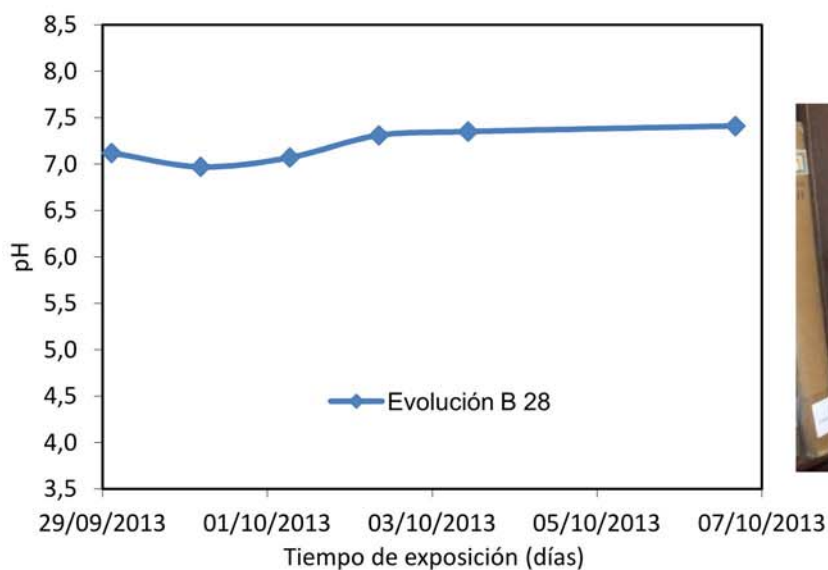


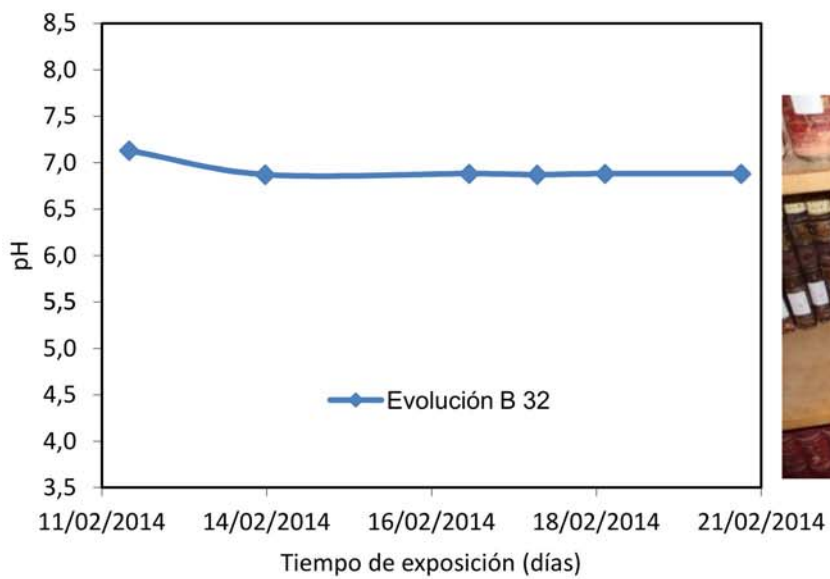
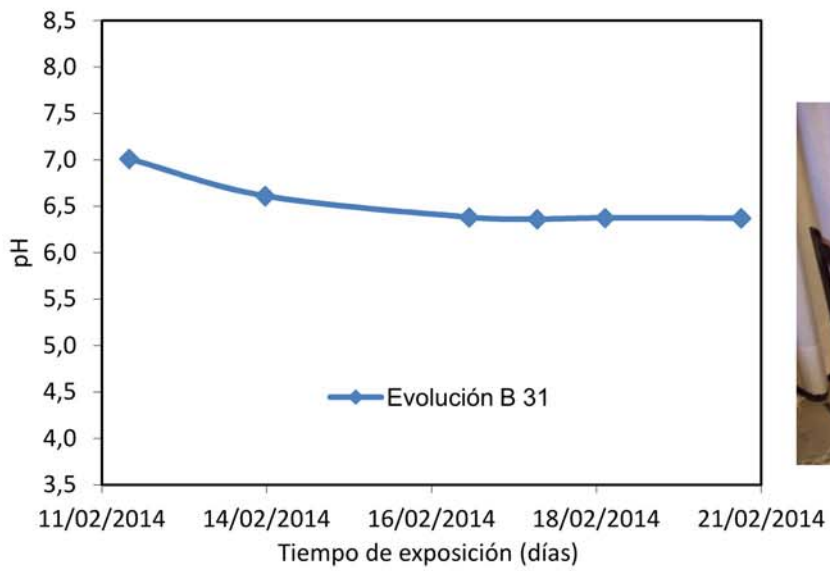


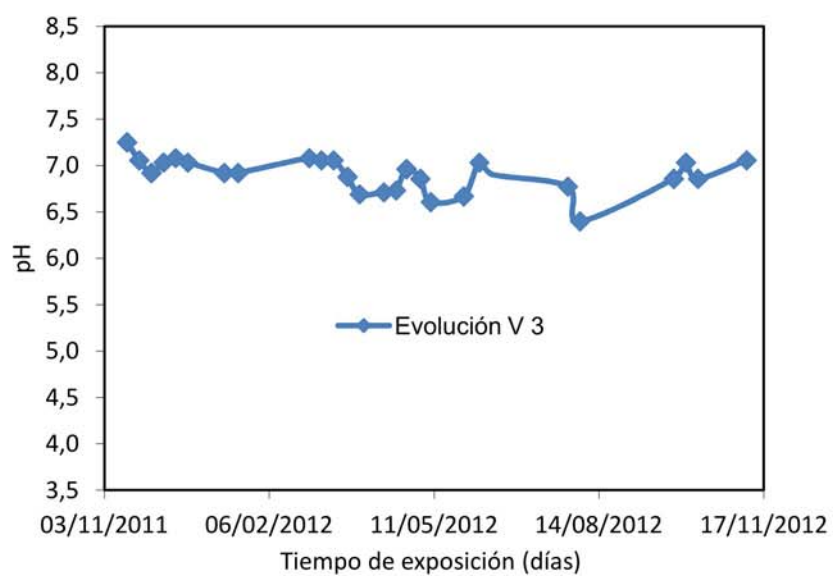
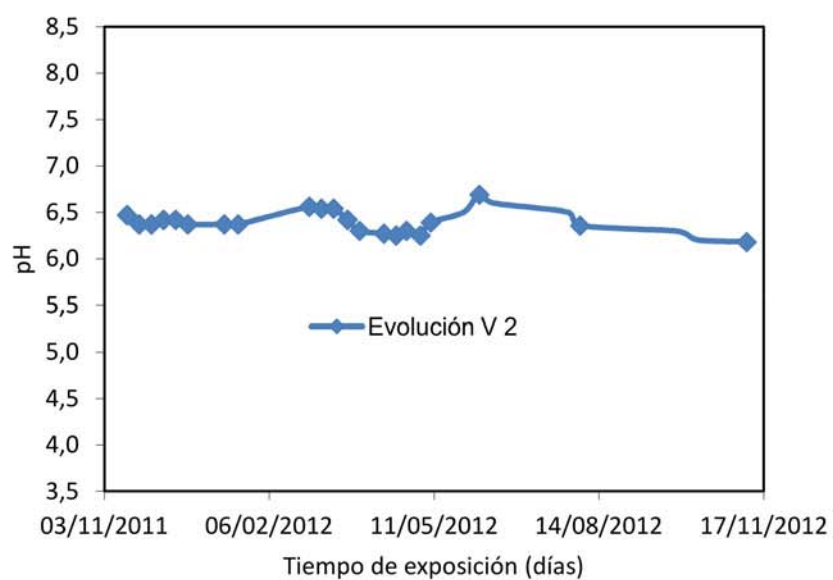
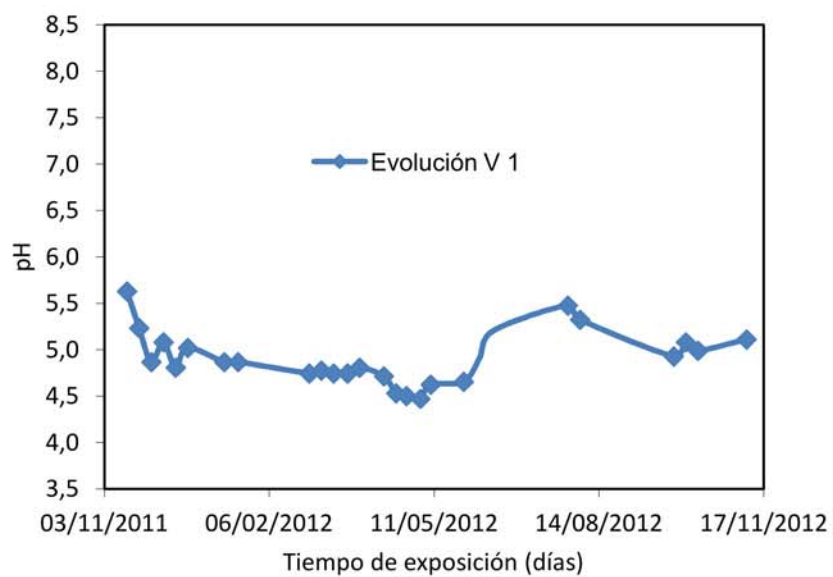




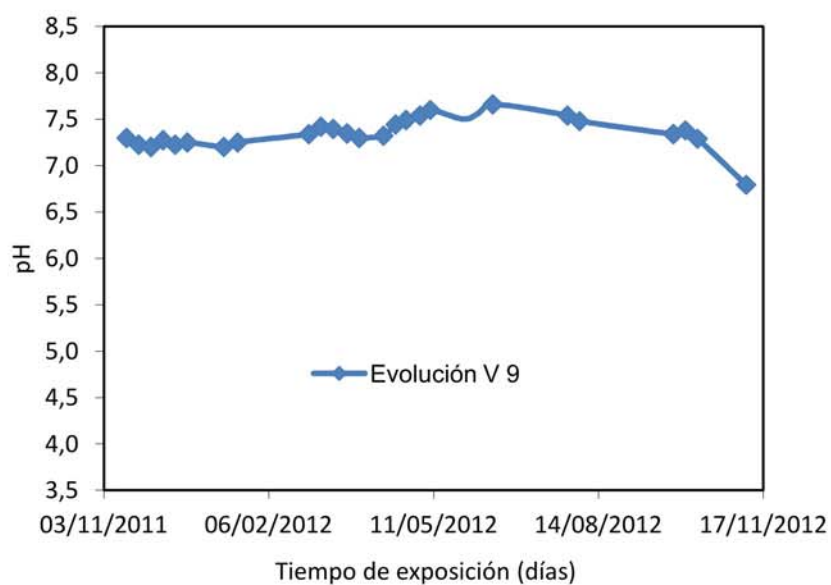
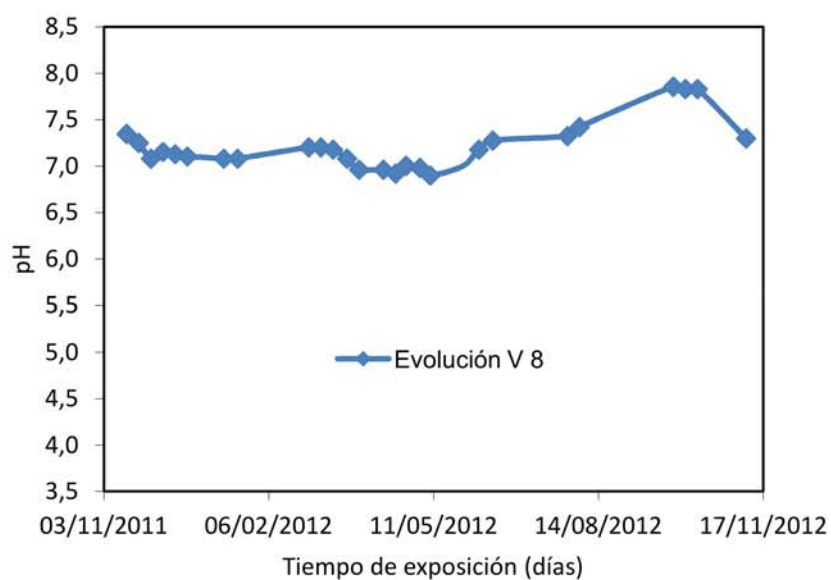
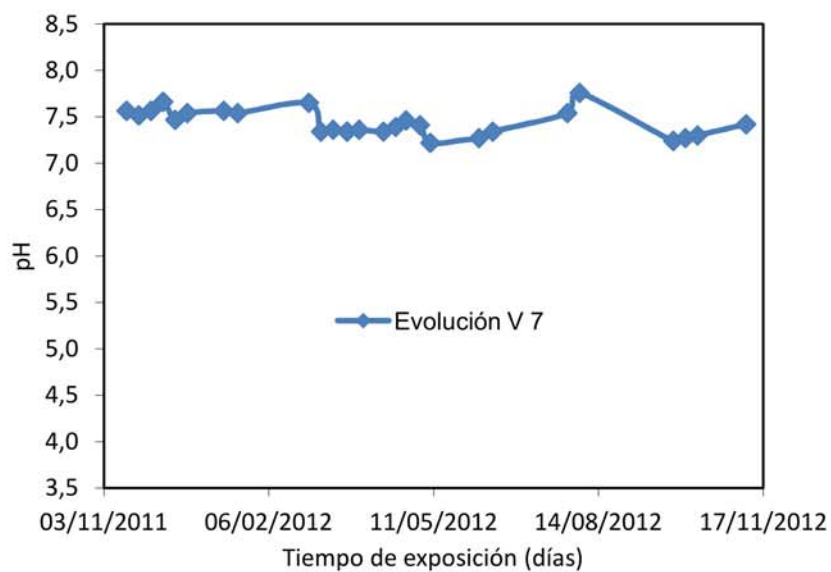




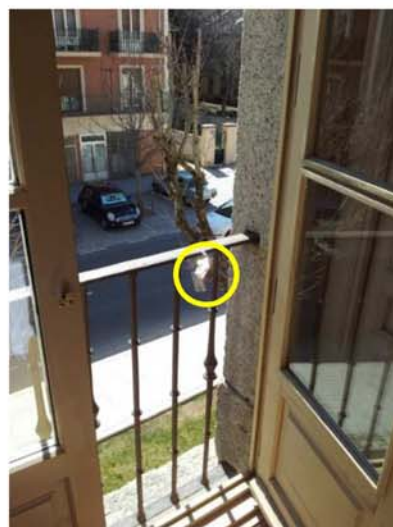
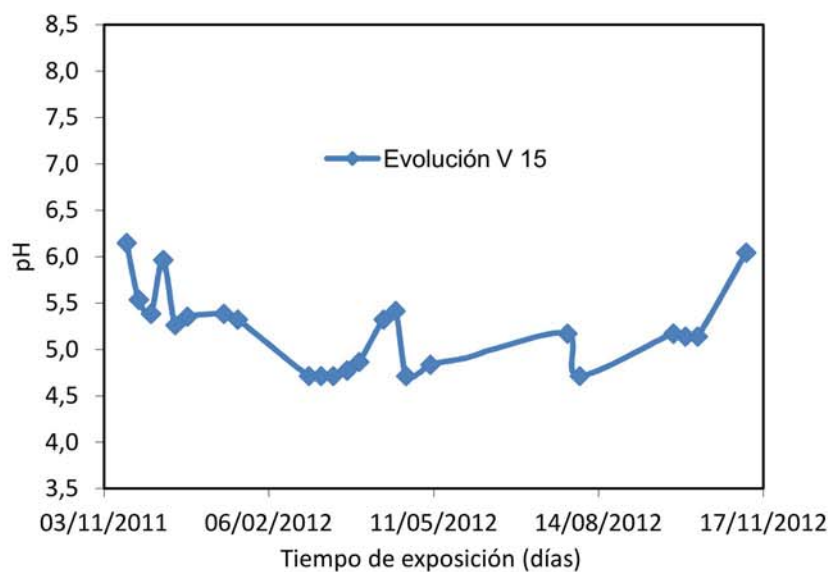
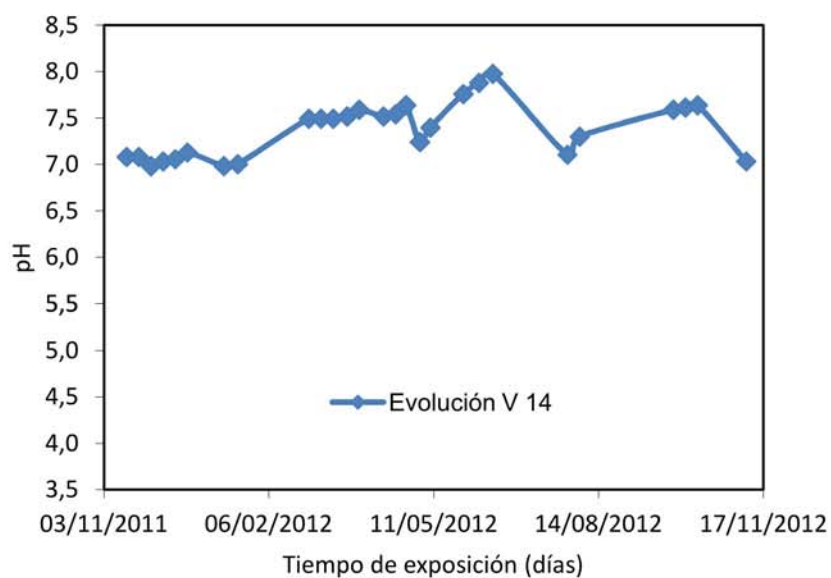
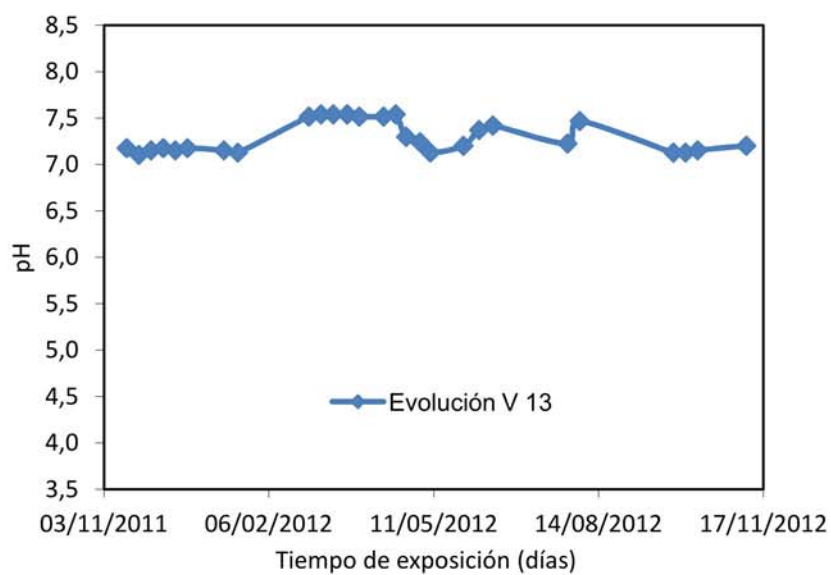


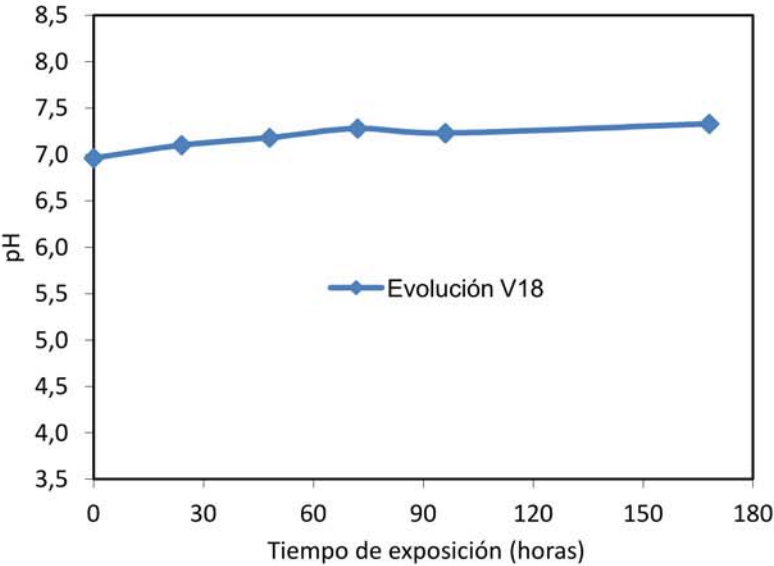
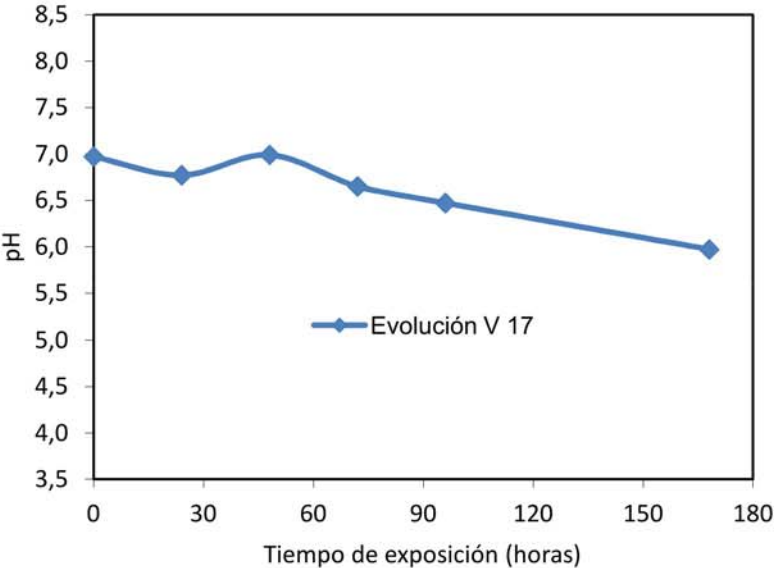
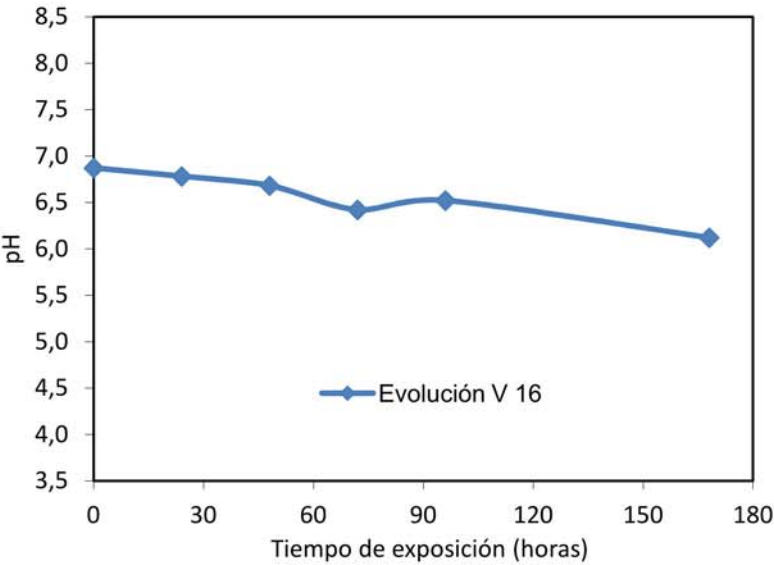


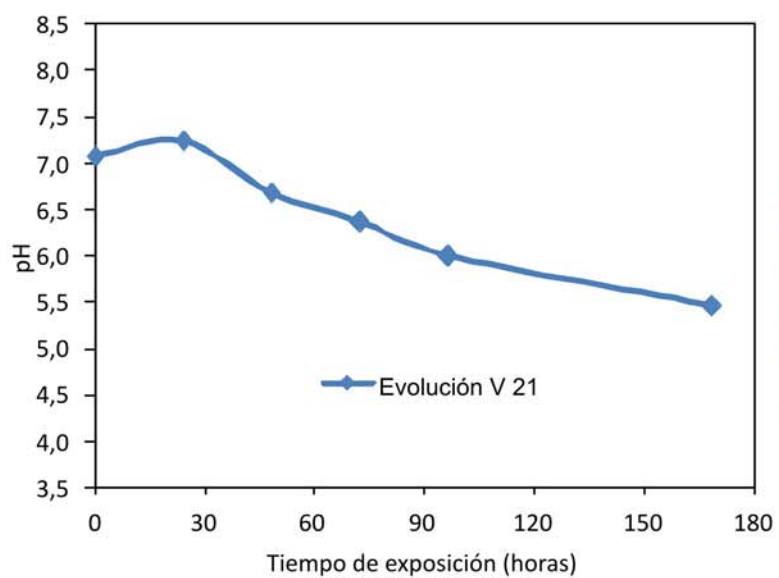
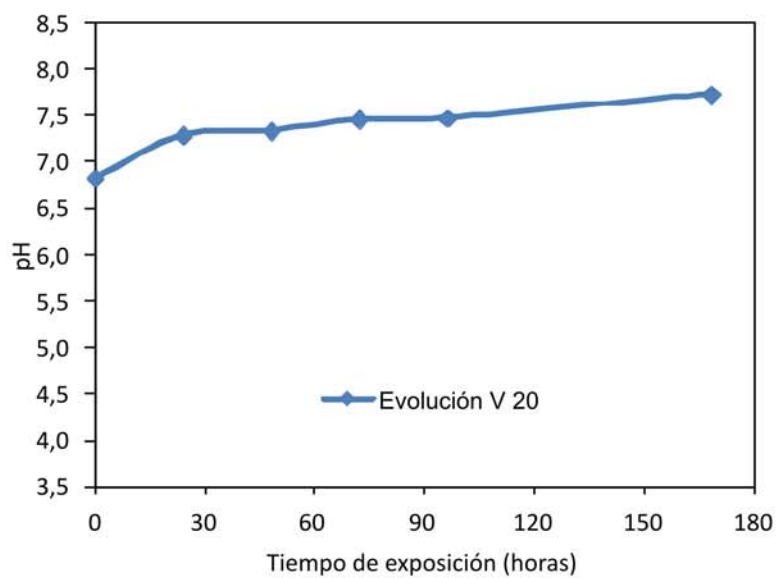
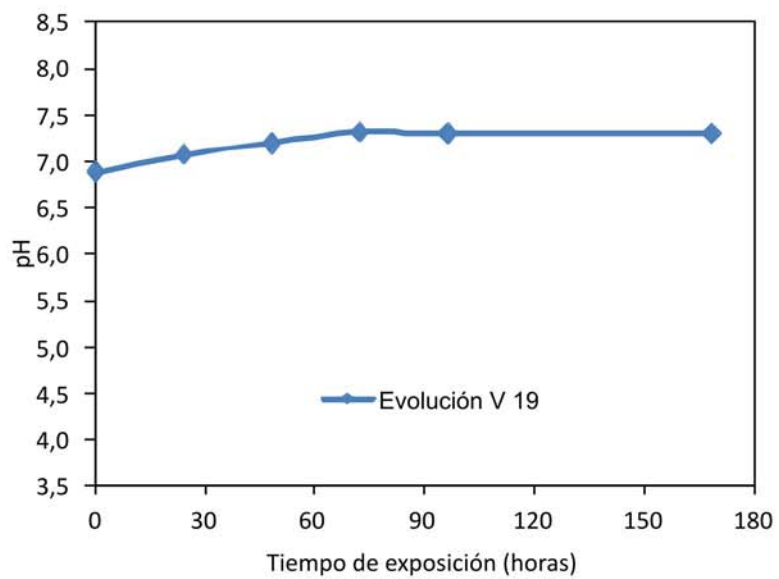


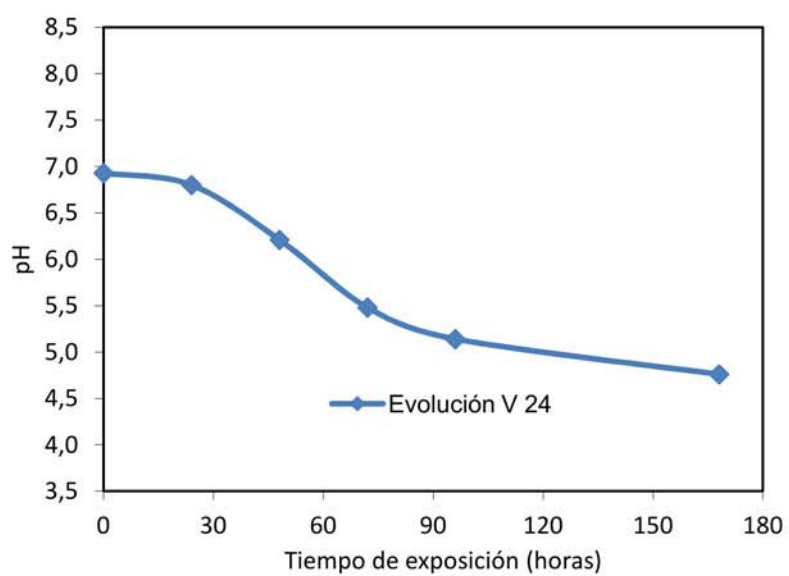
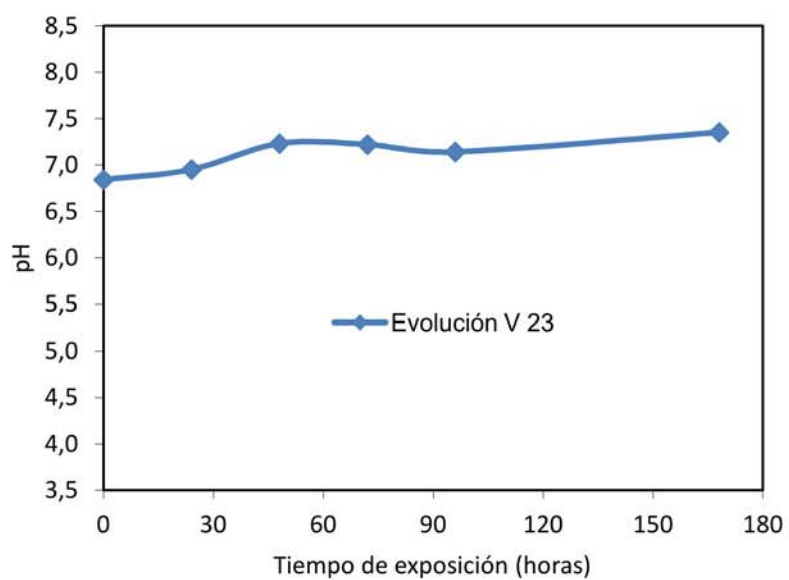
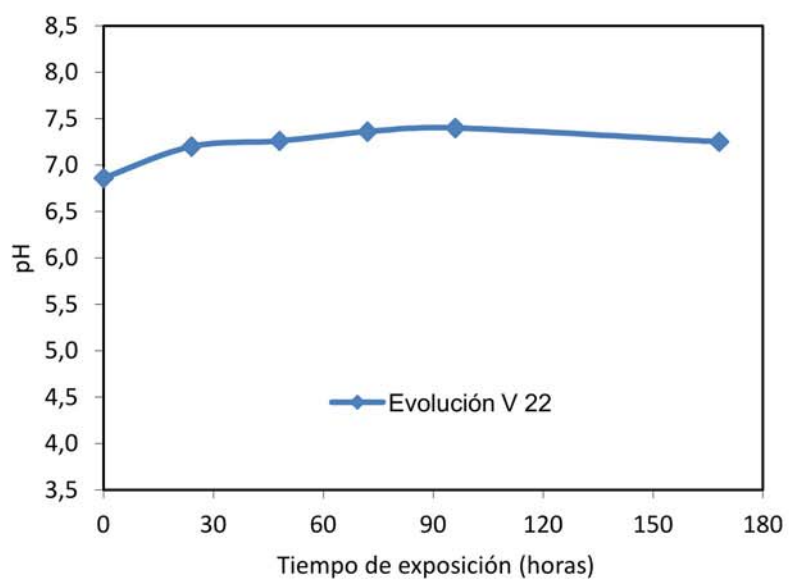




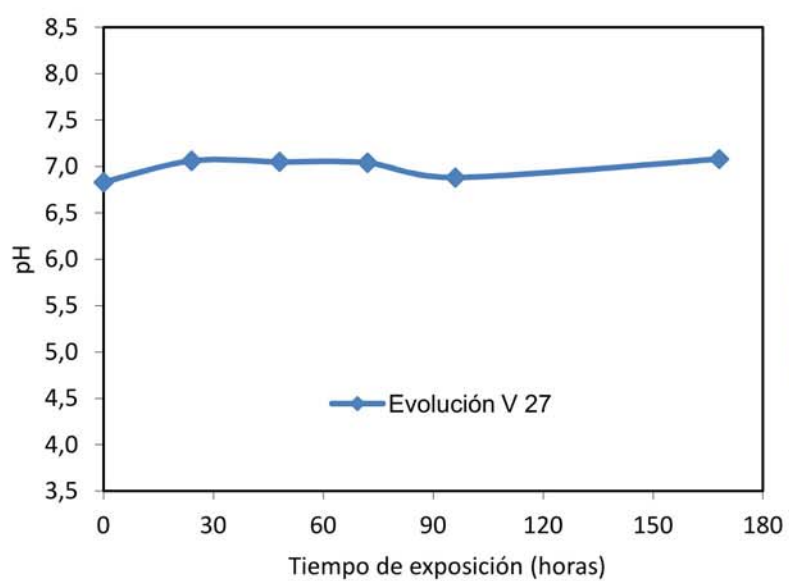
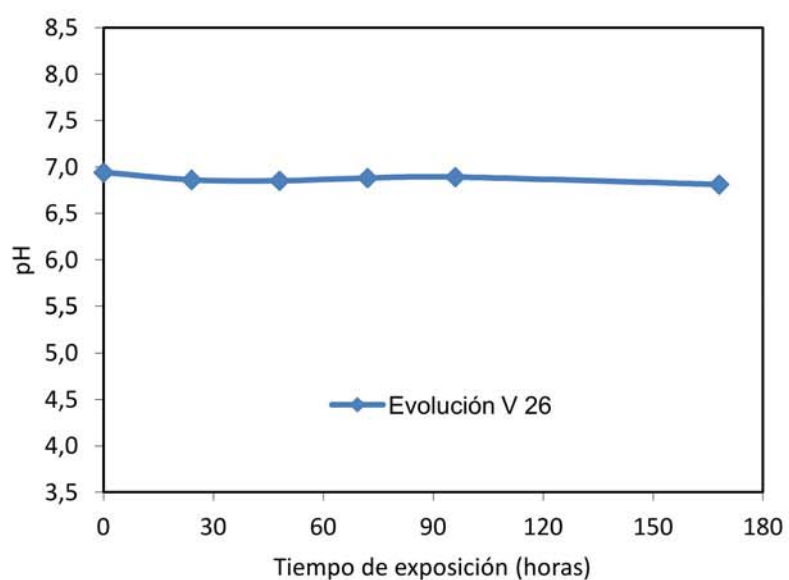
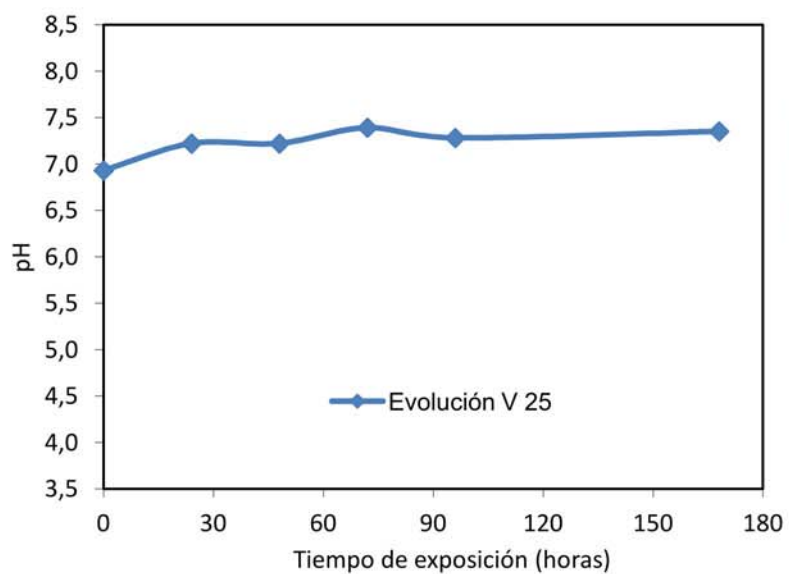


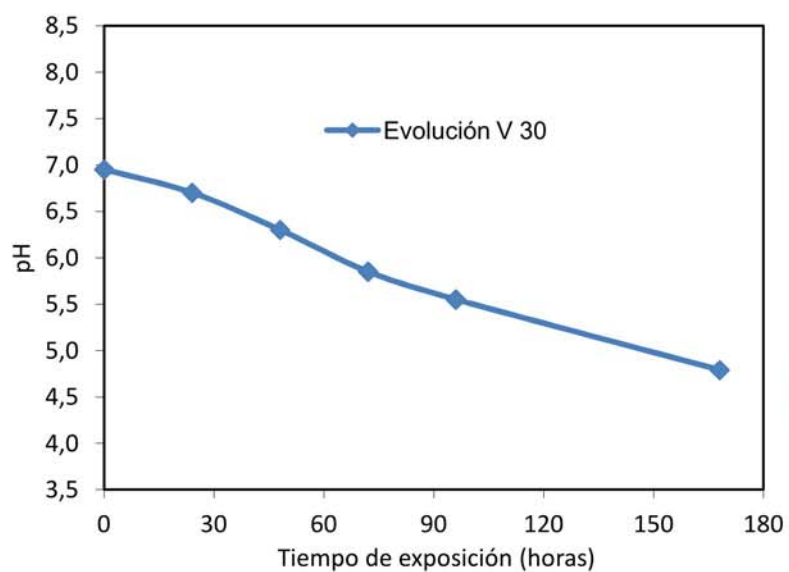
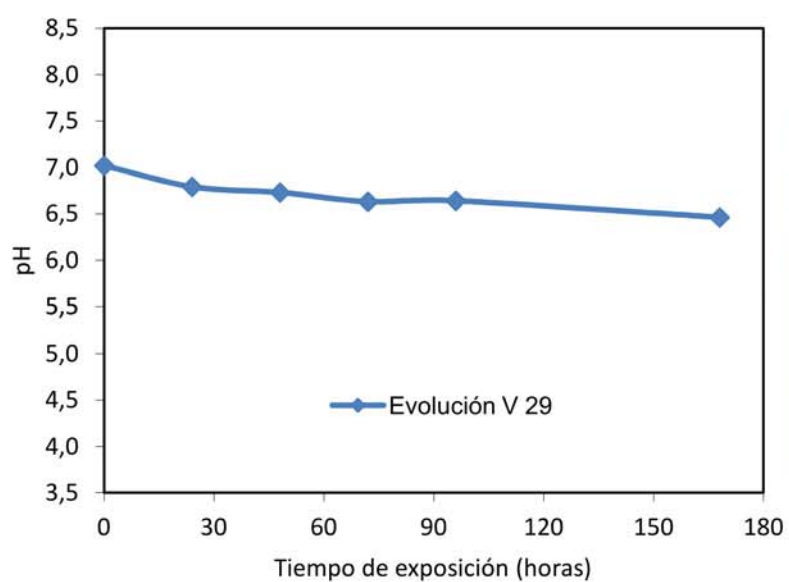
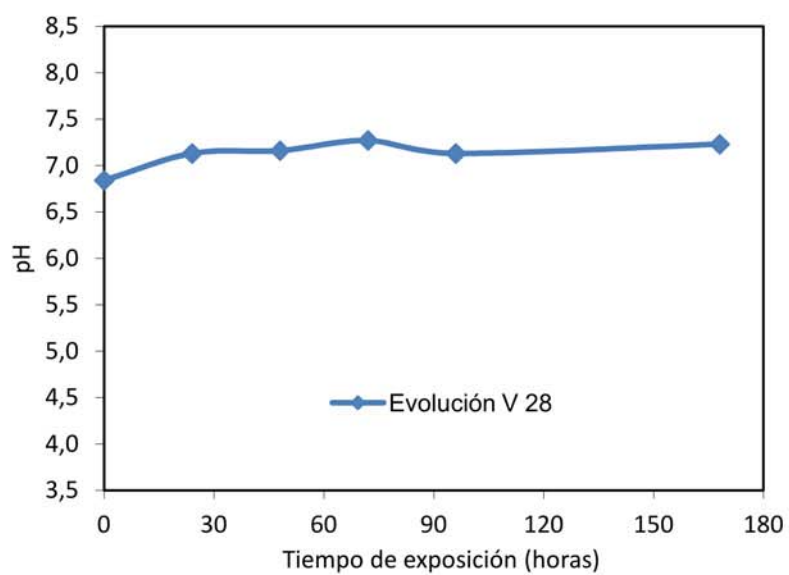


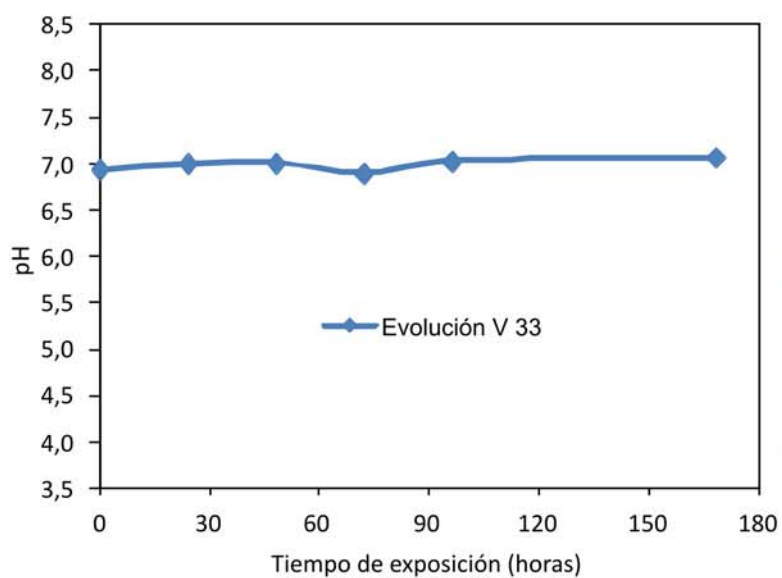
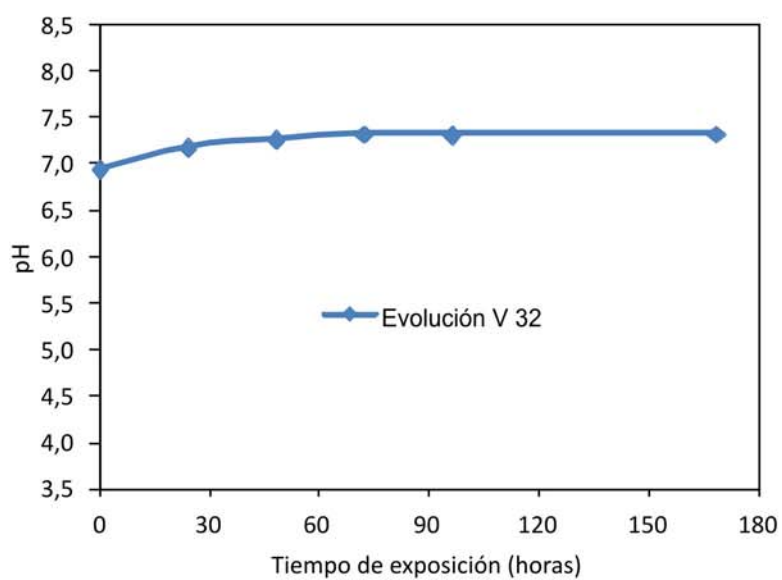
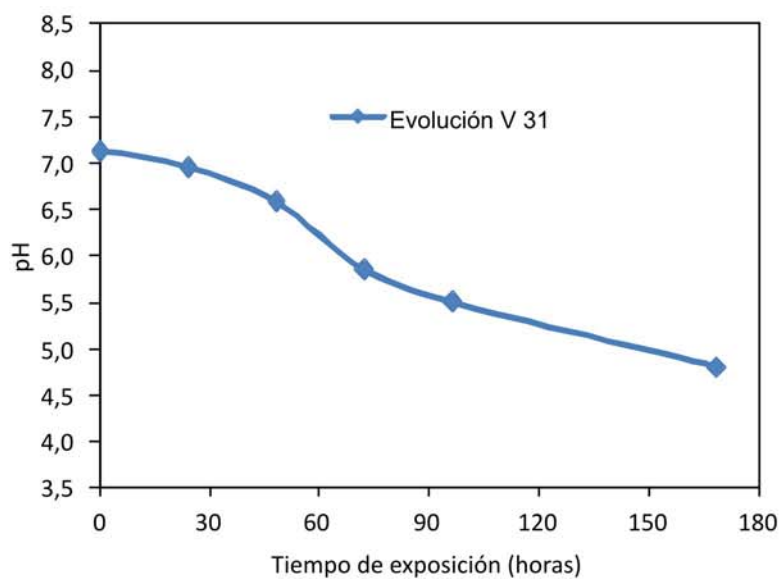




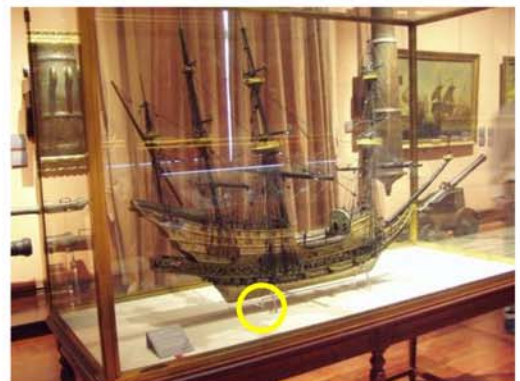
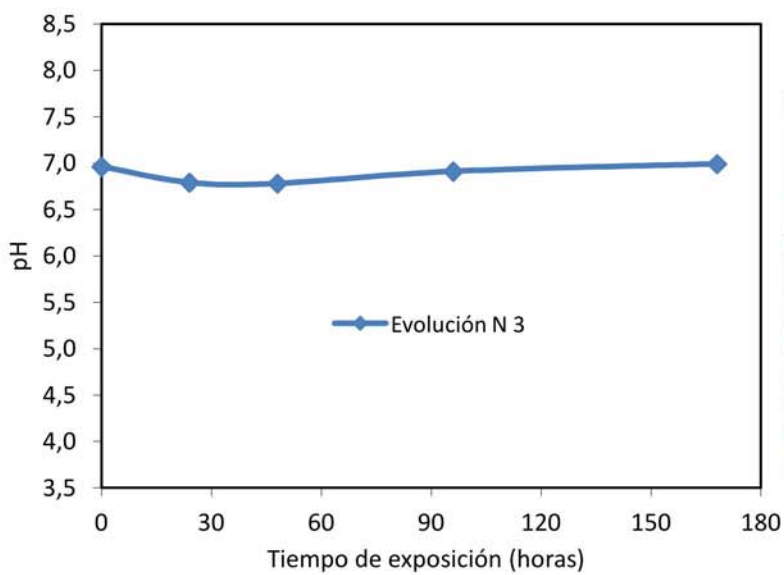
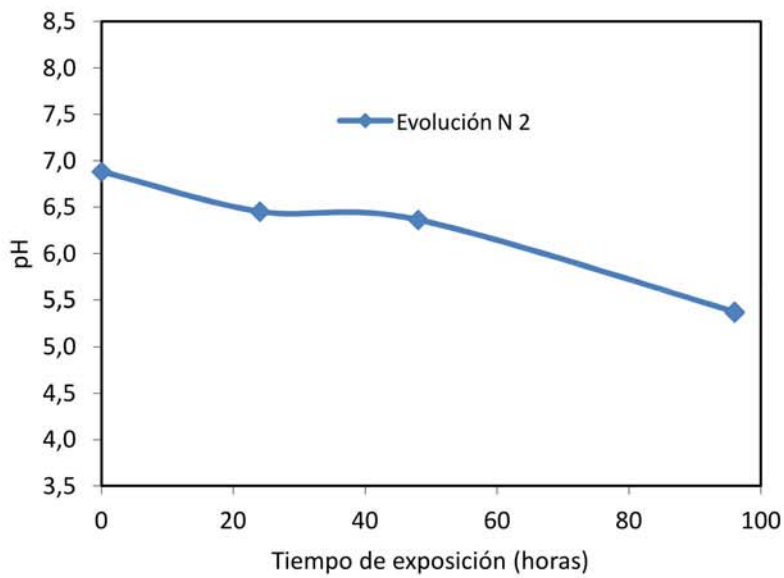
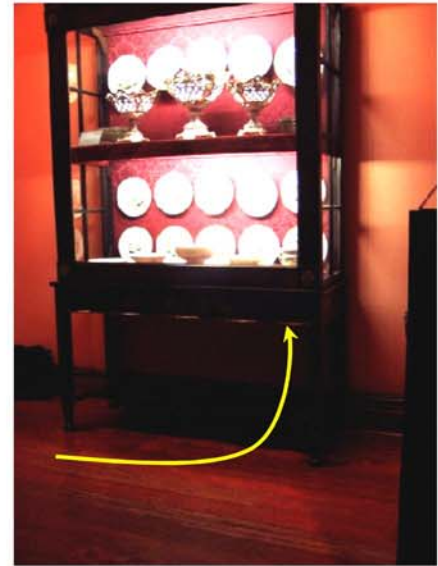
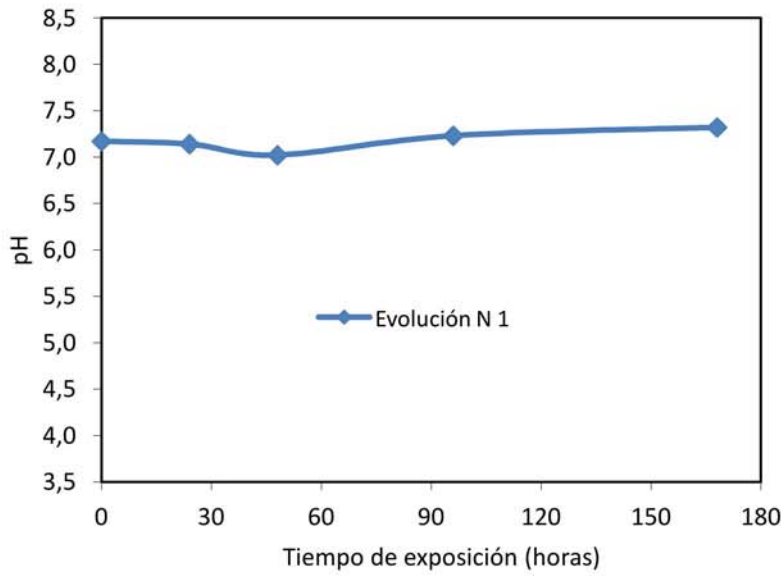
Ídem V 1

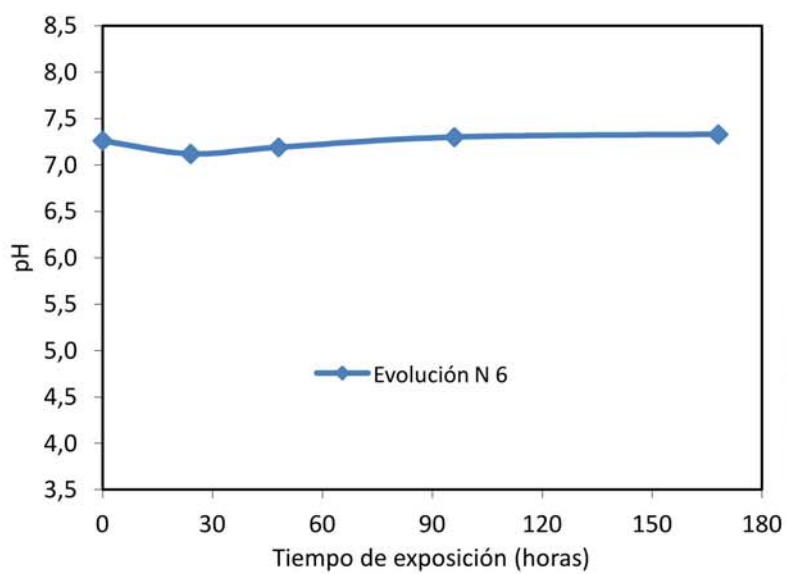
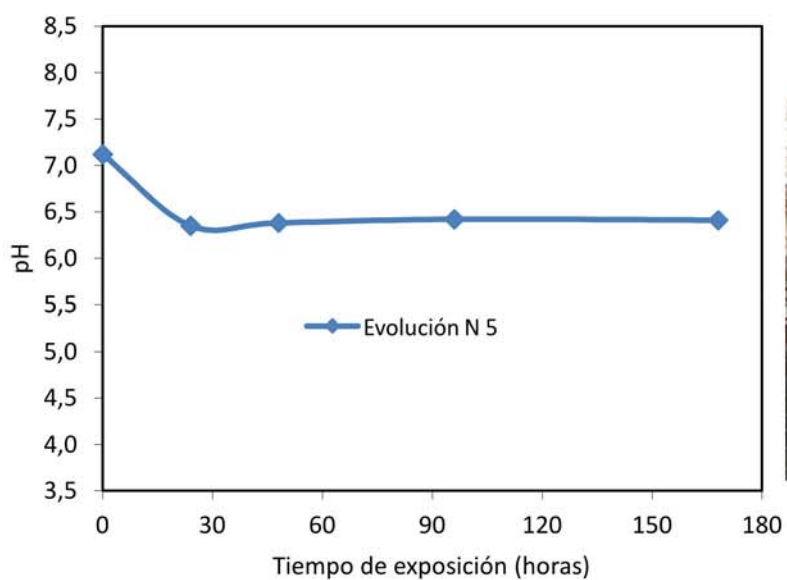
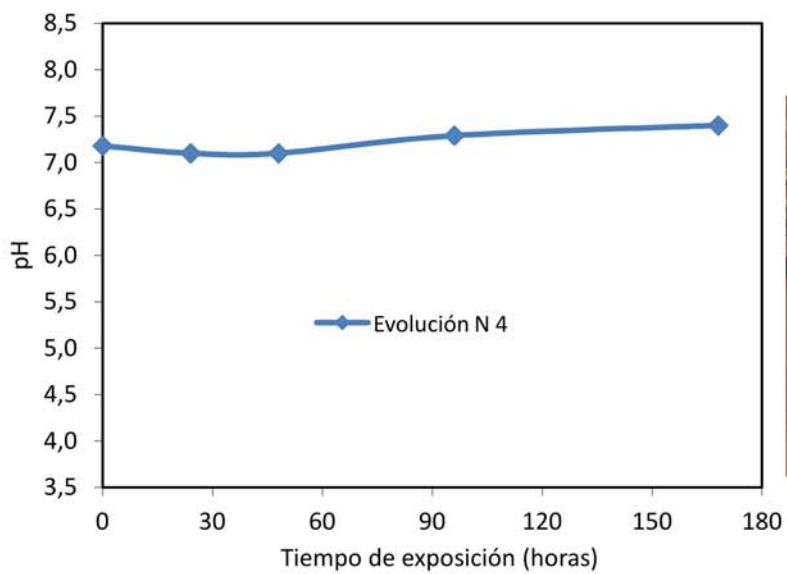


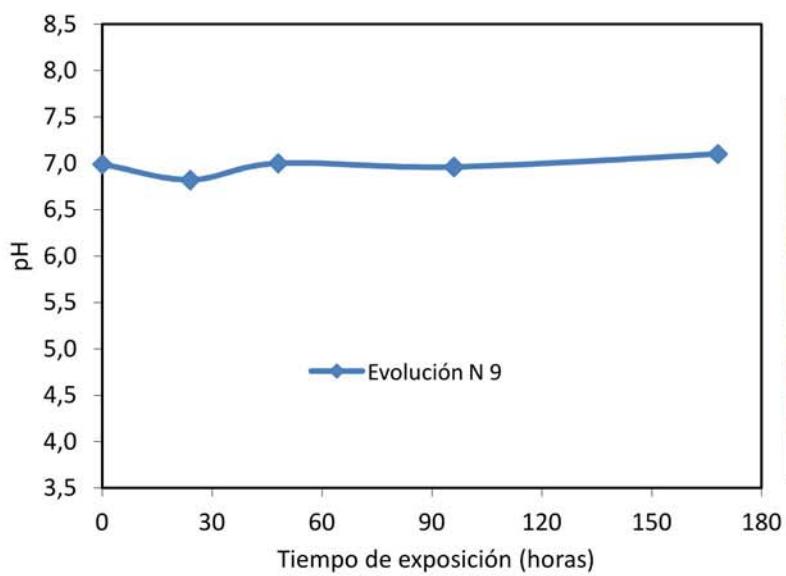
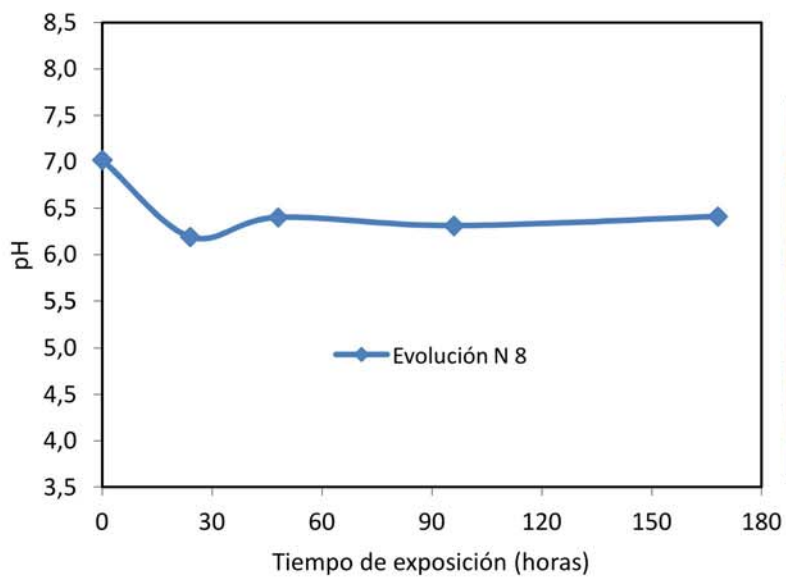
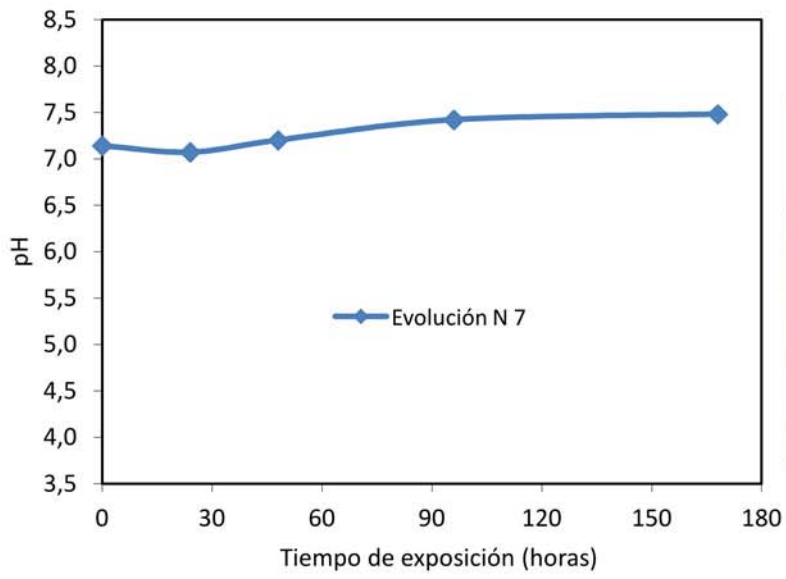


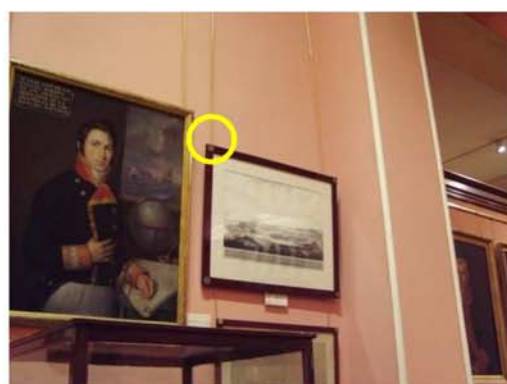
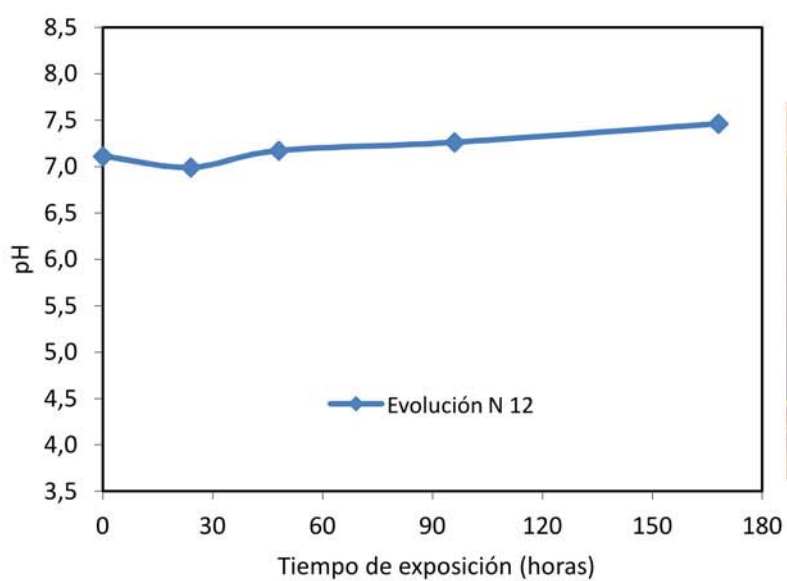
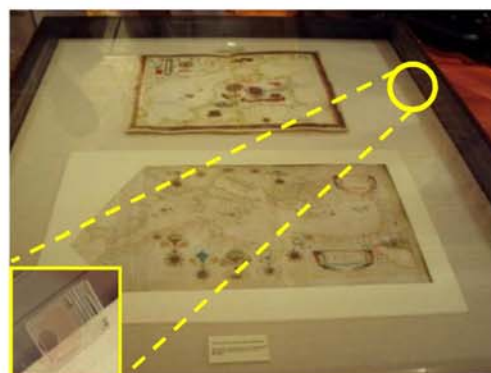
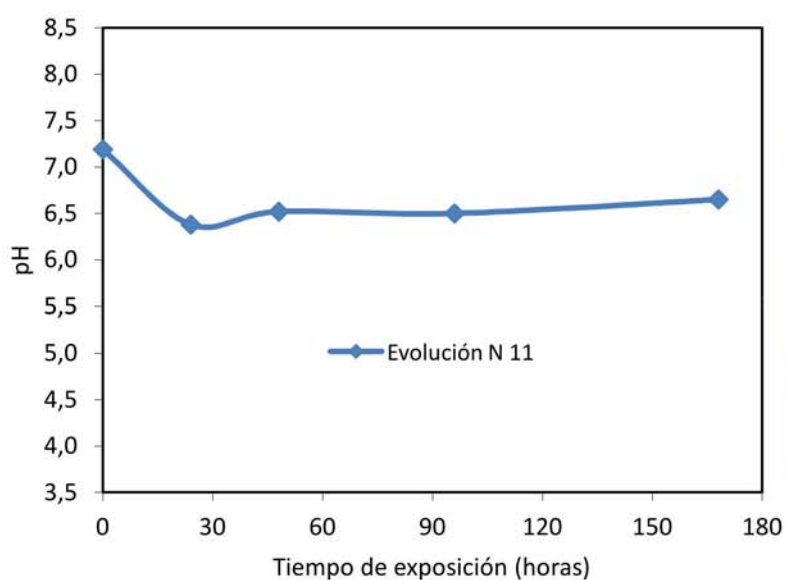
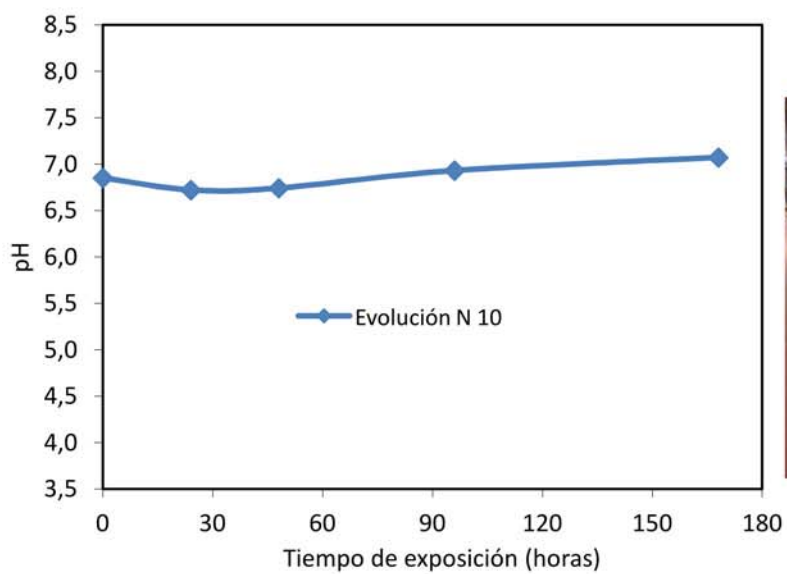


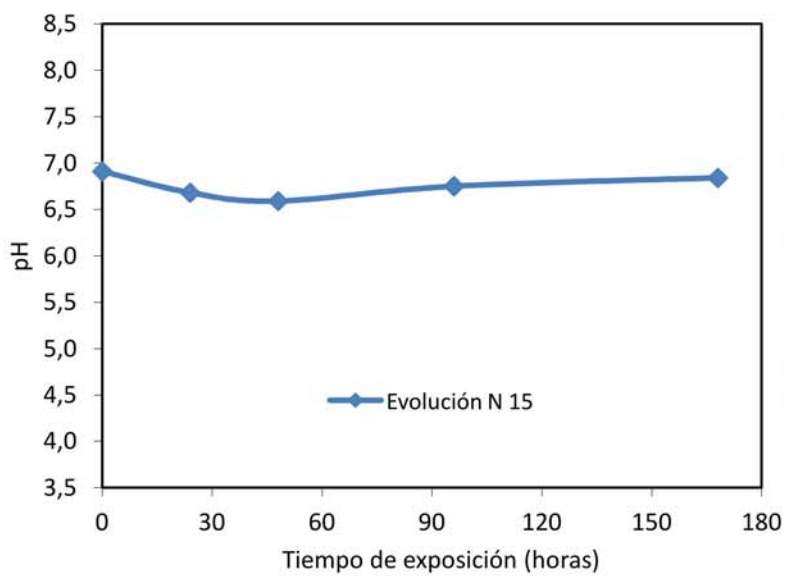
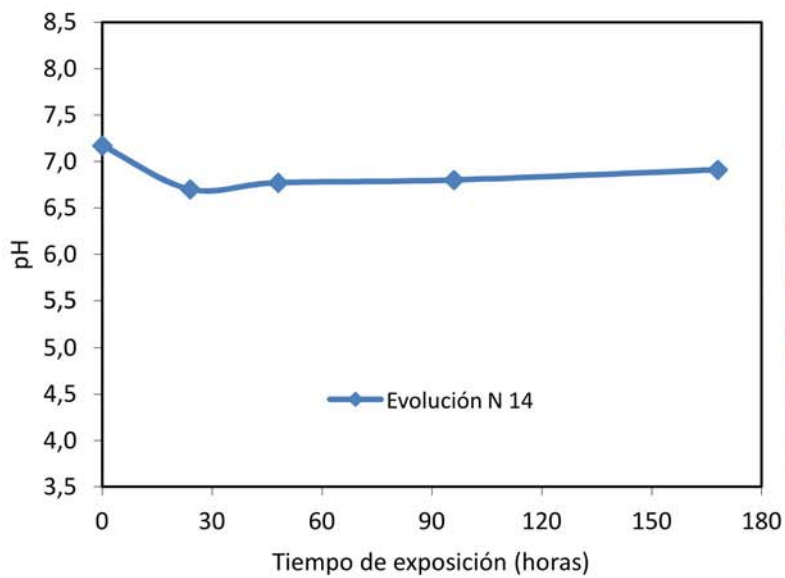
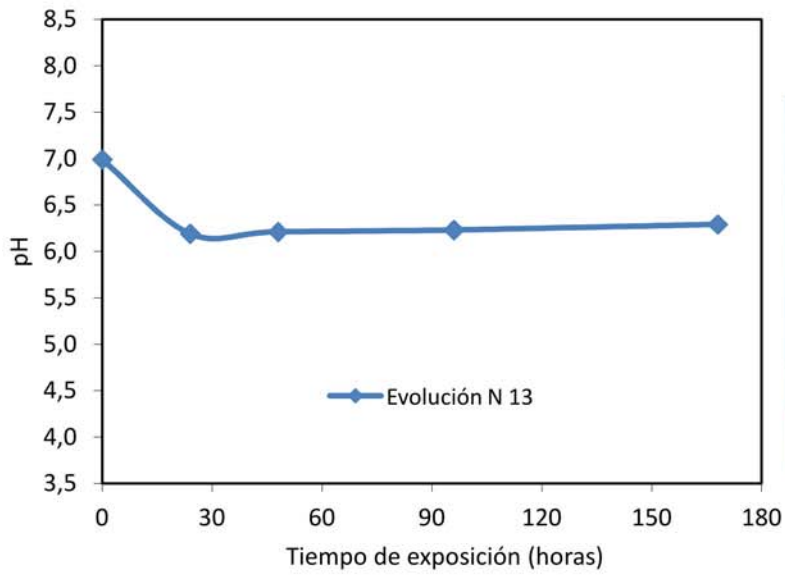
Museo Naval (Madrid)

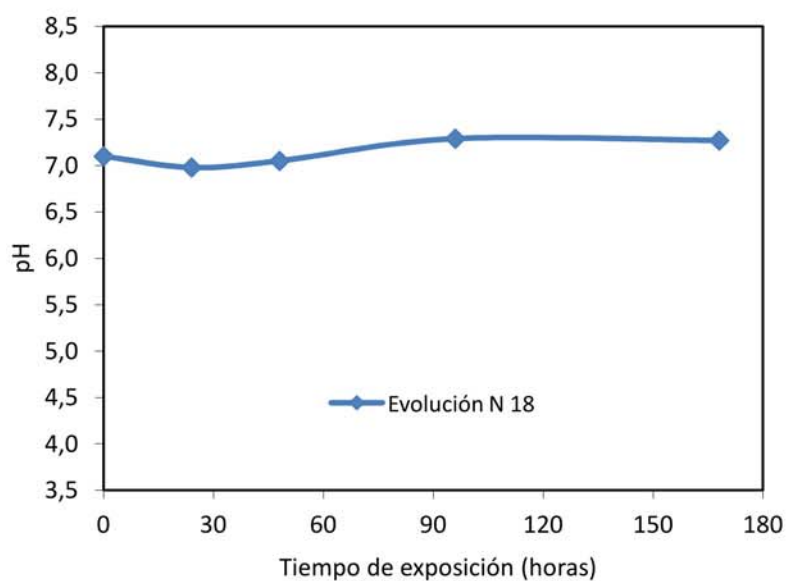
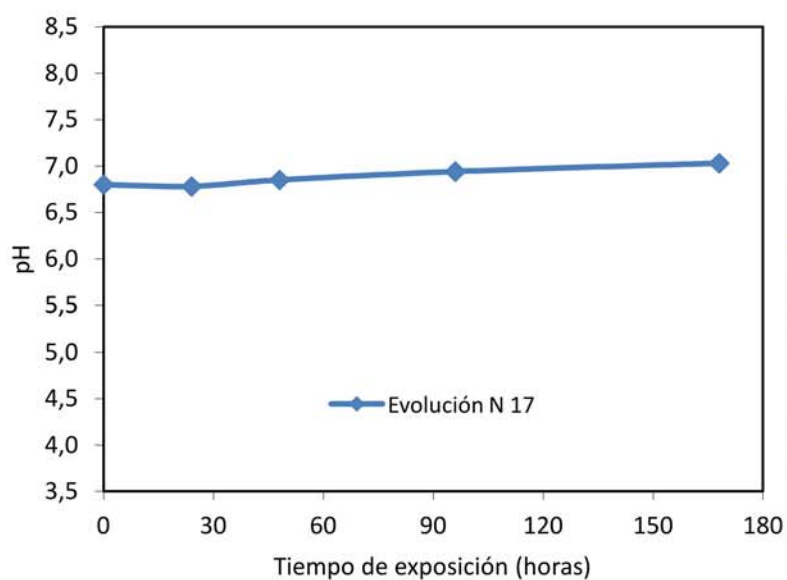
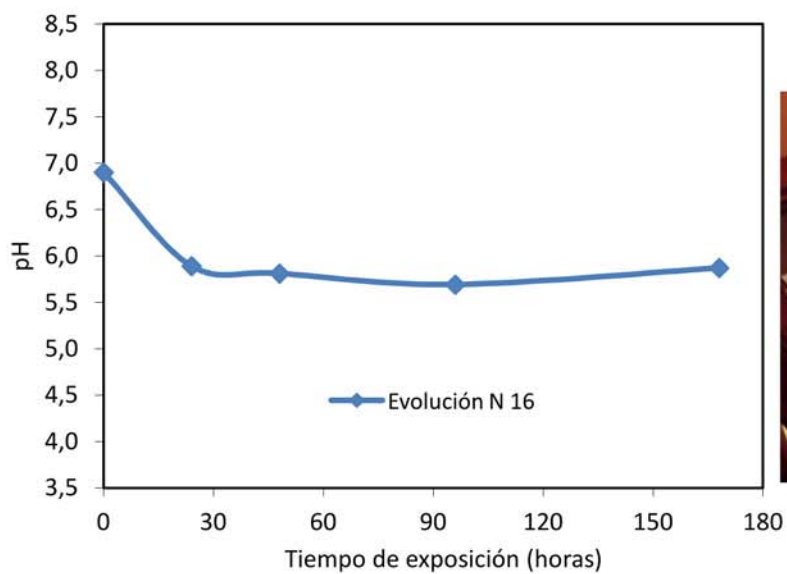


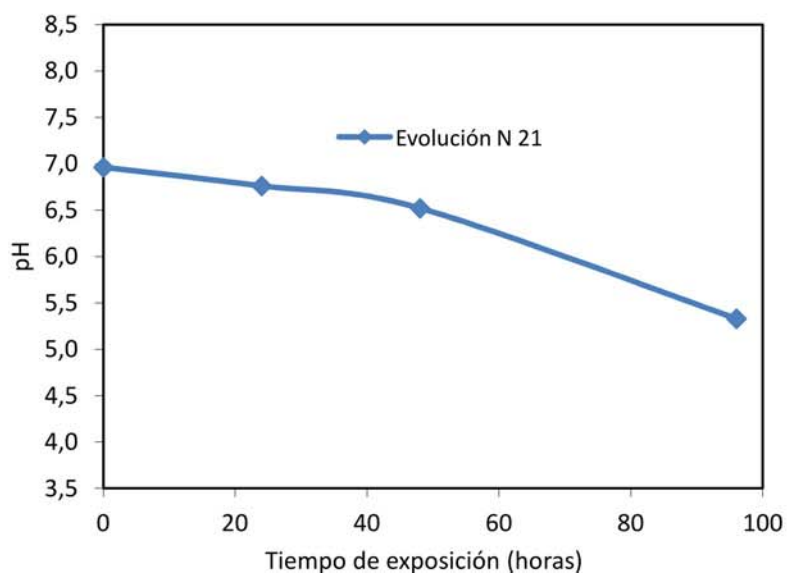
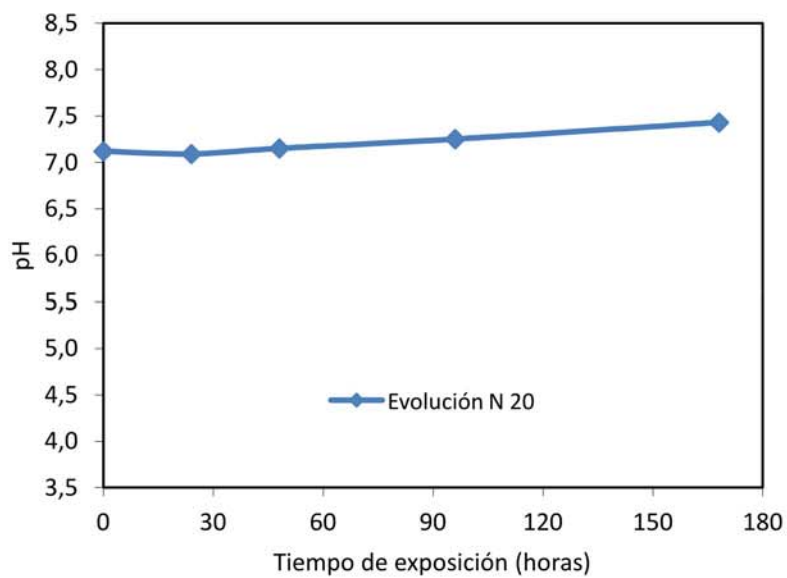
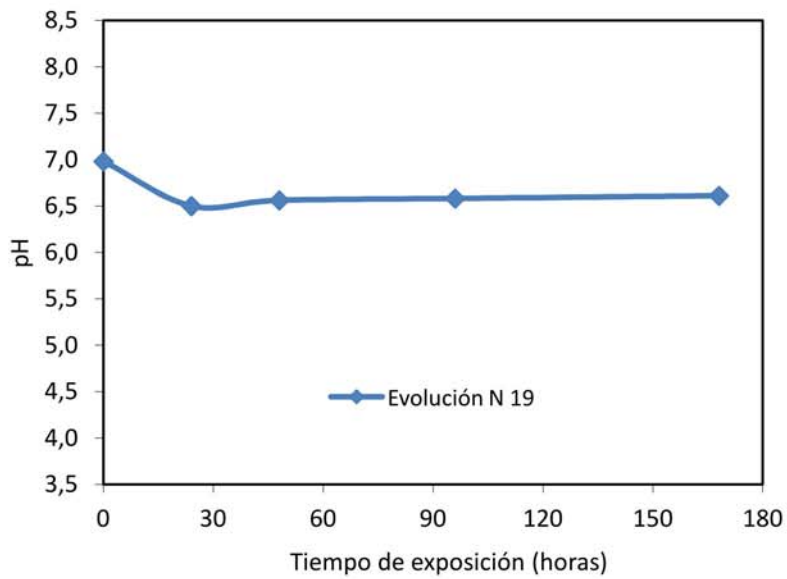


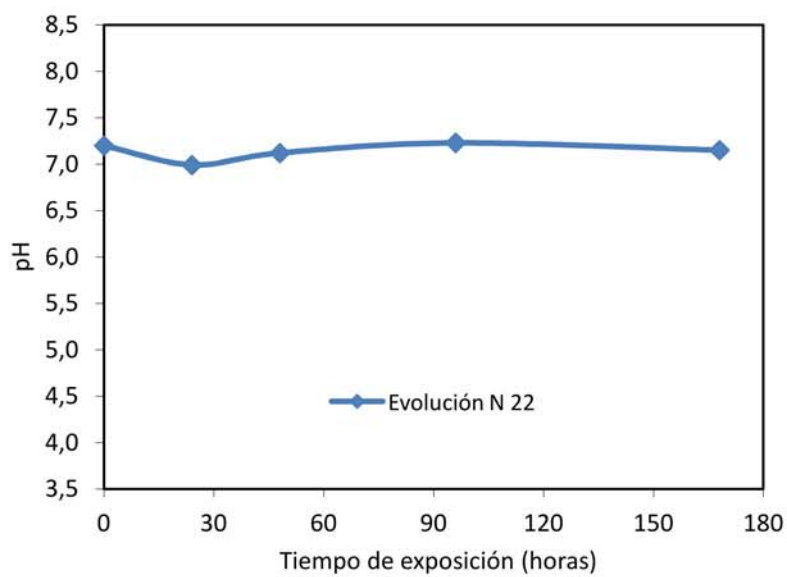




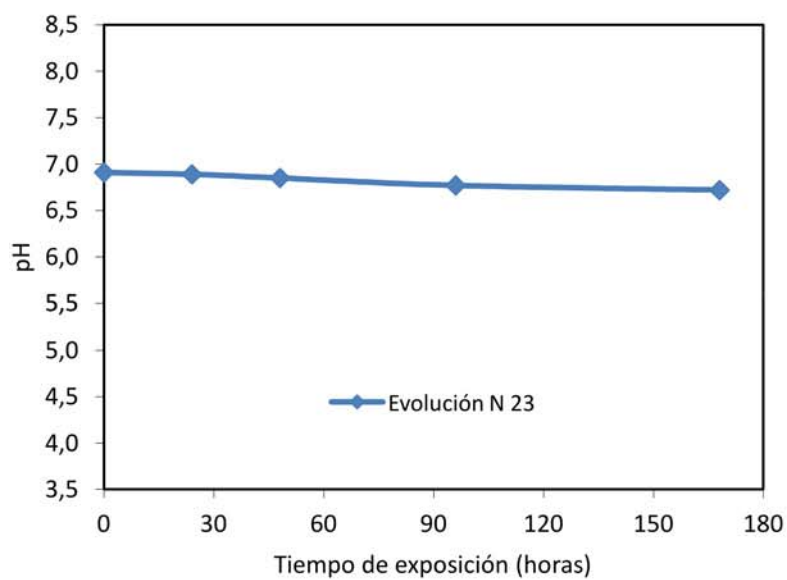




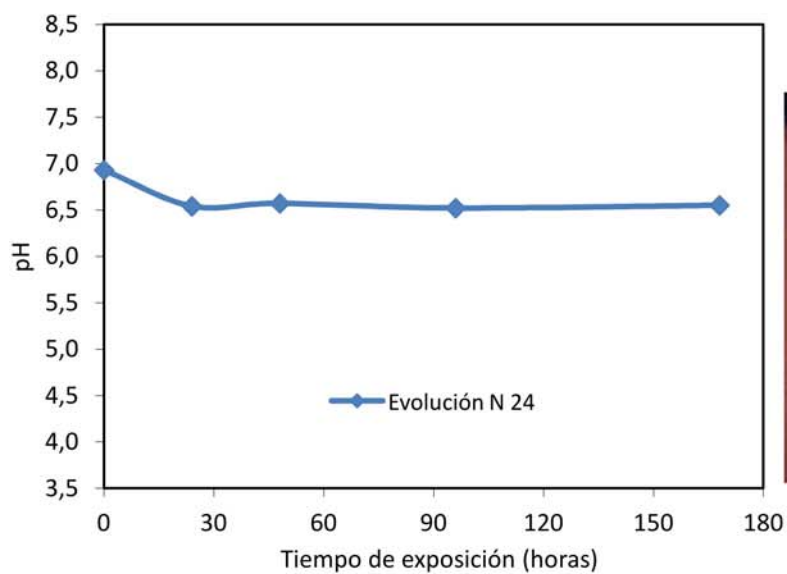


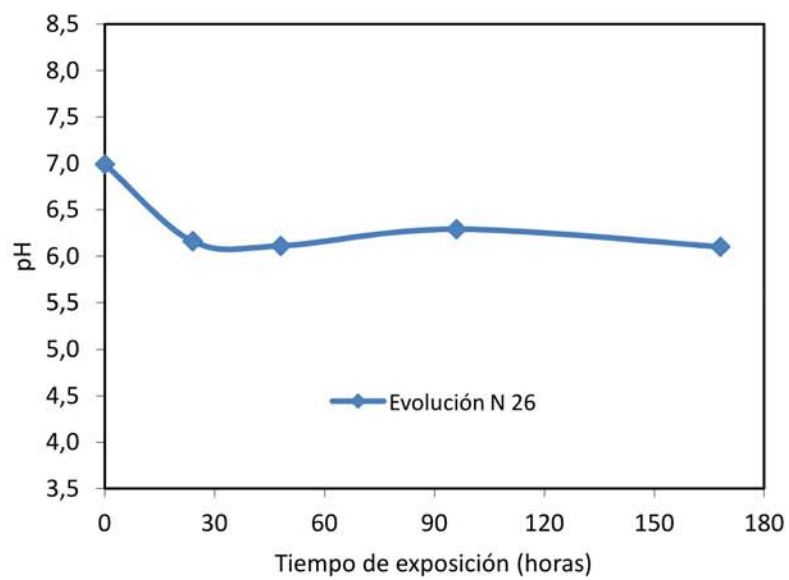
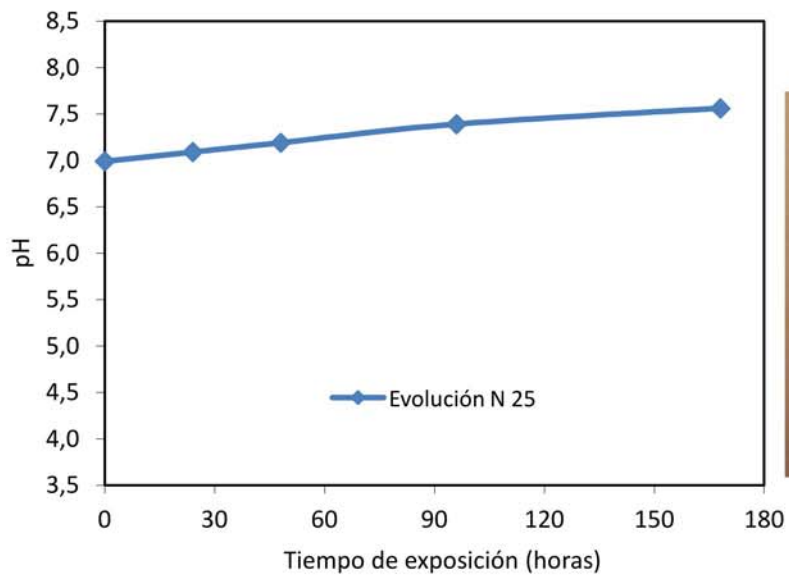


Ídem N 1

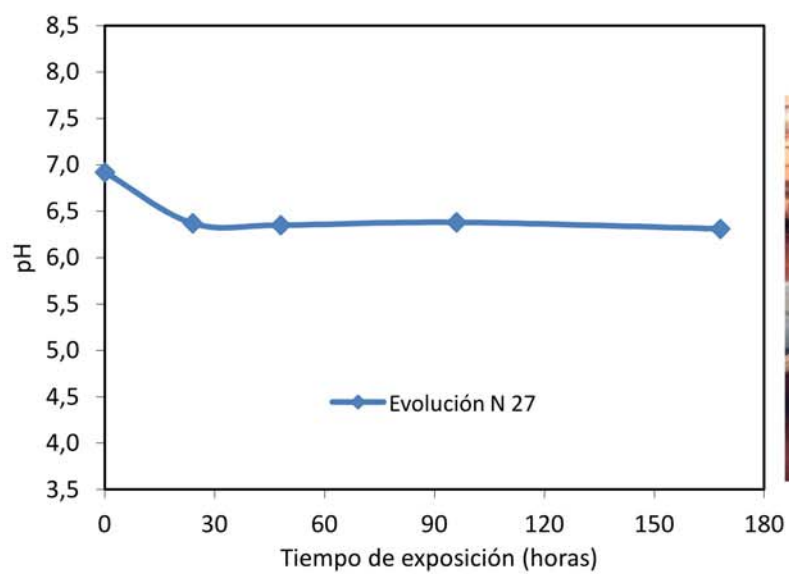


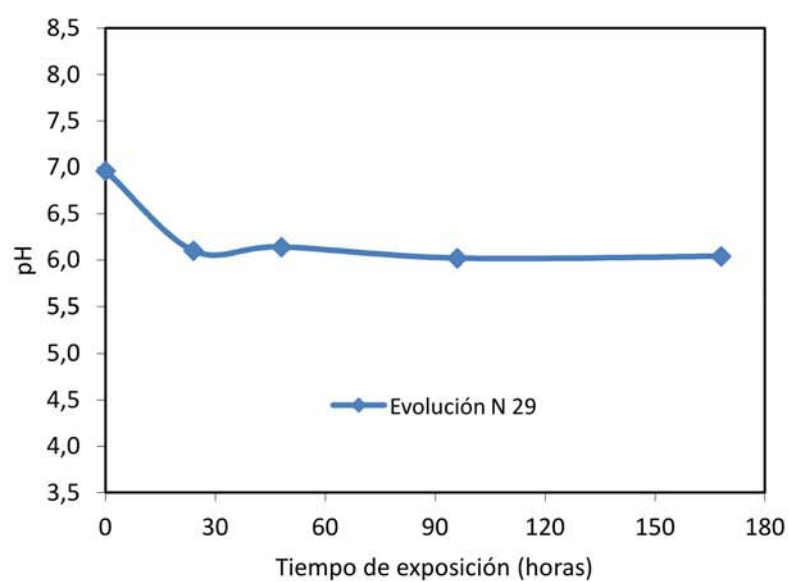
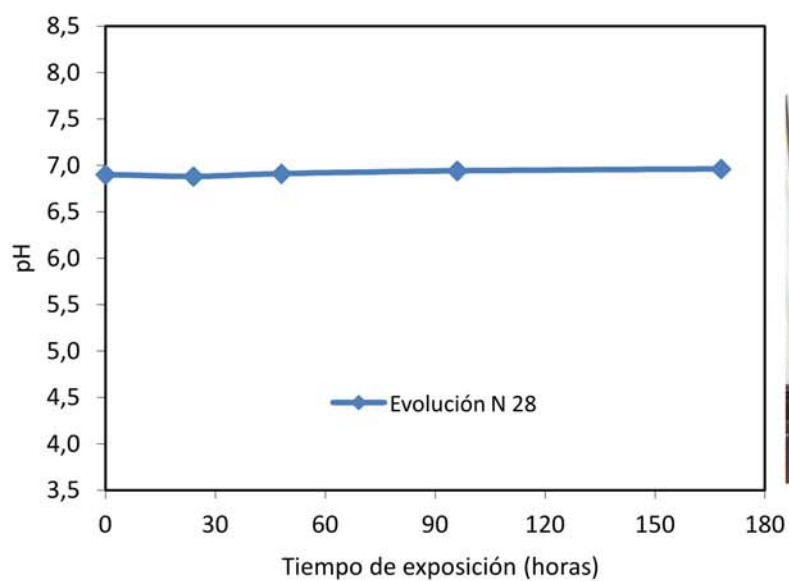
Ídem N 2



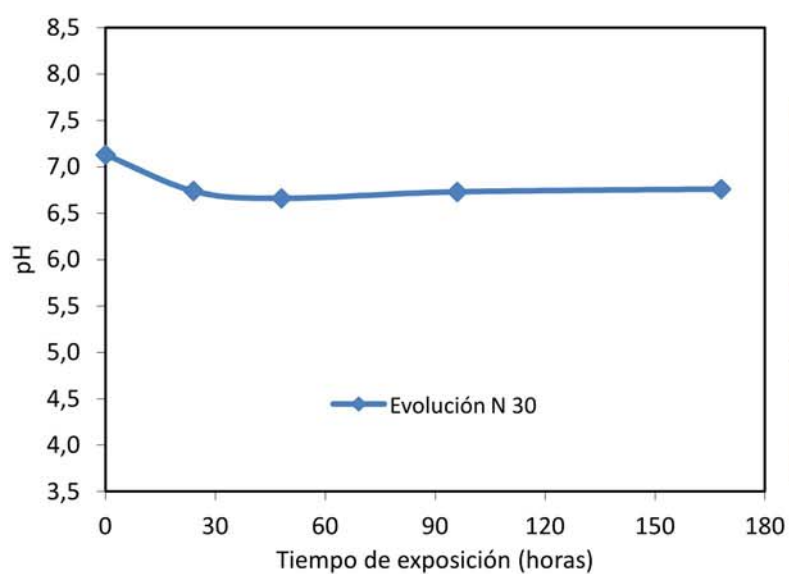


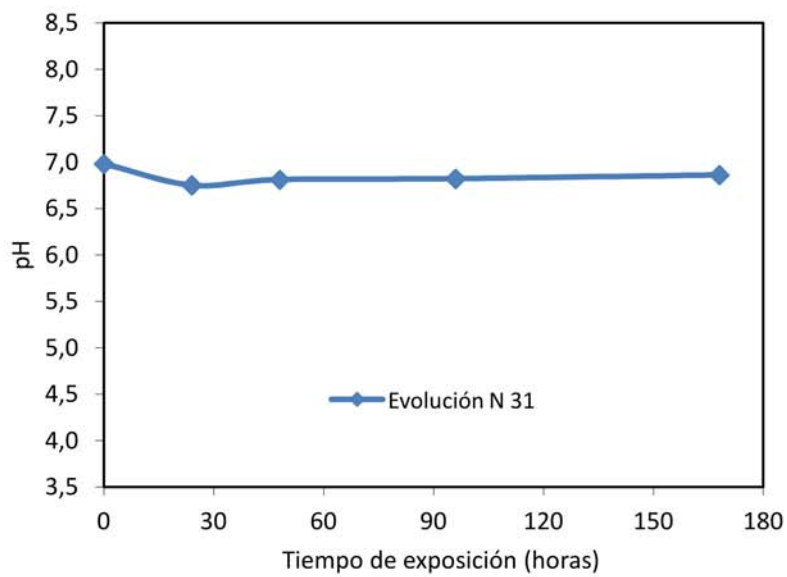
Ídem N 5



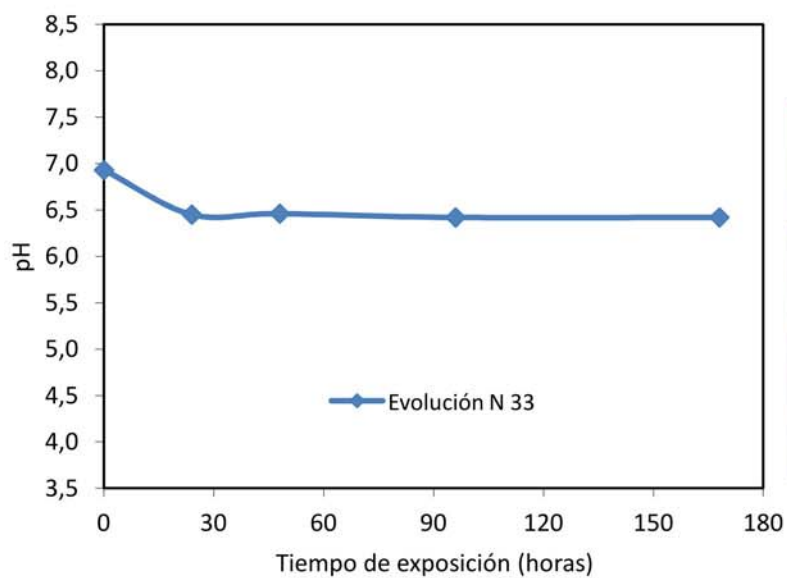
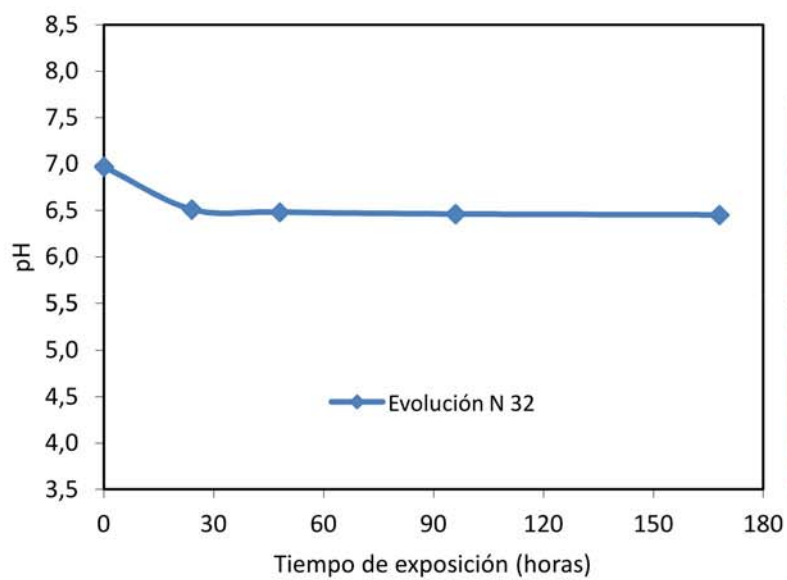


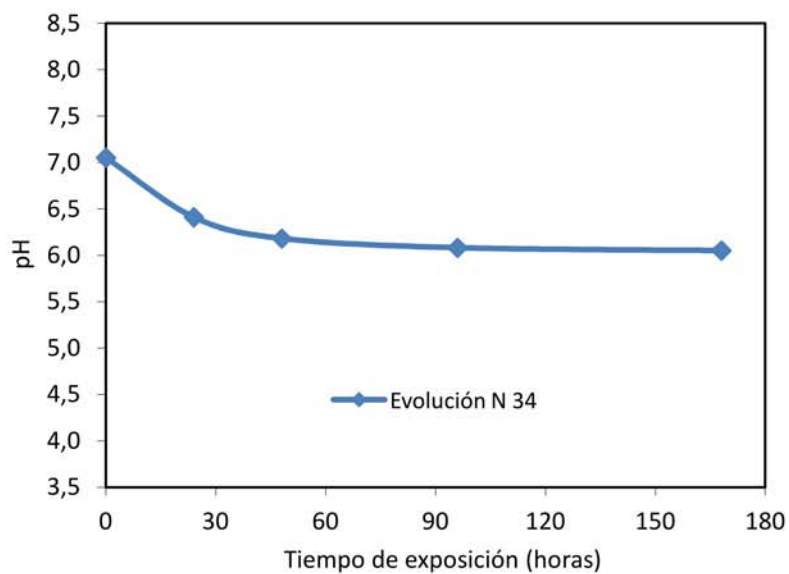
Ídem N 8



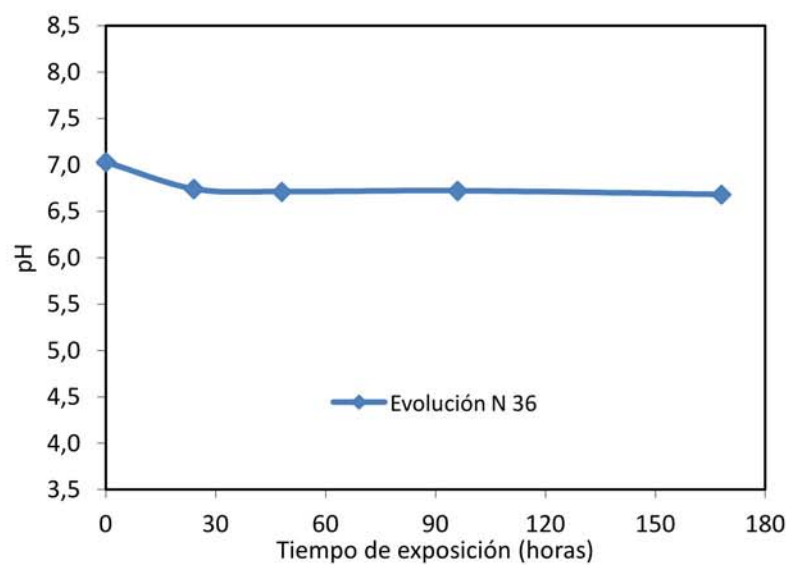
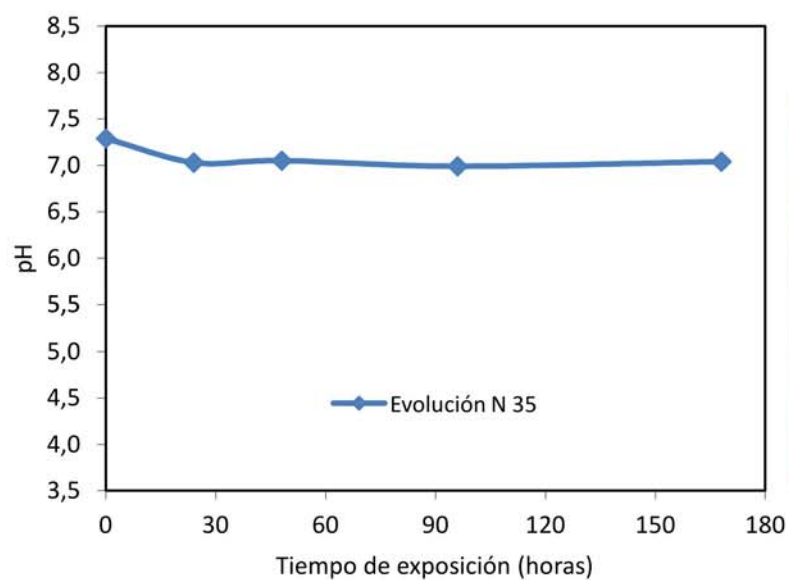


Ídem N 10

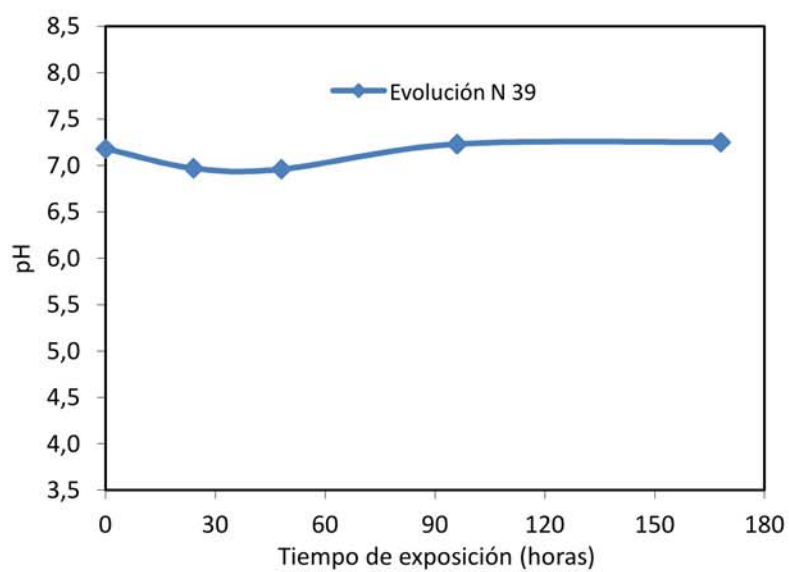
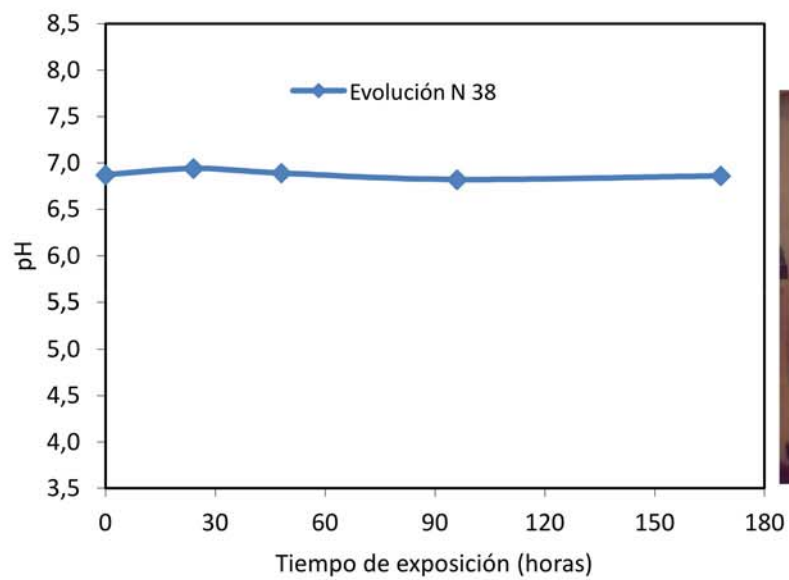
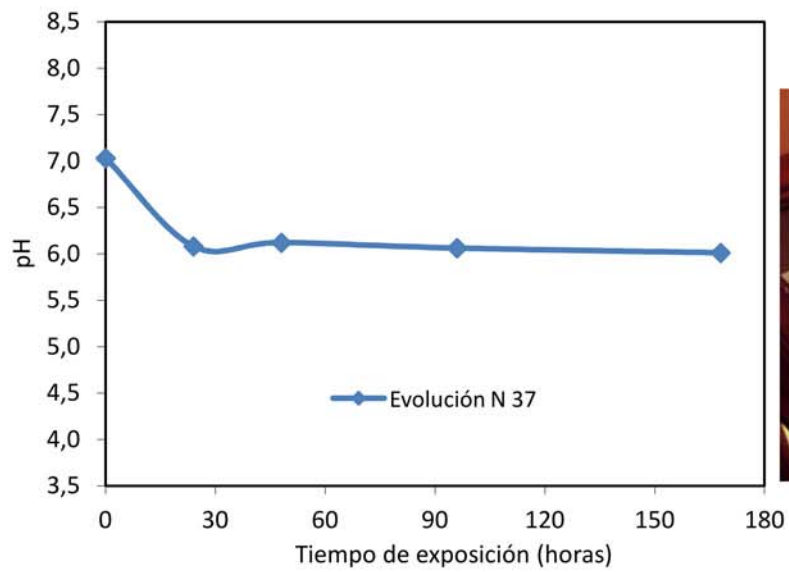




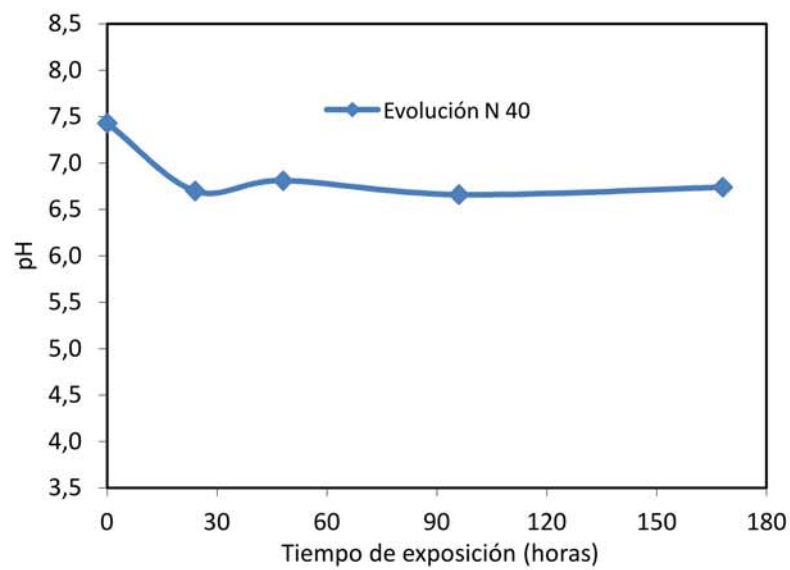
Ídem N 13



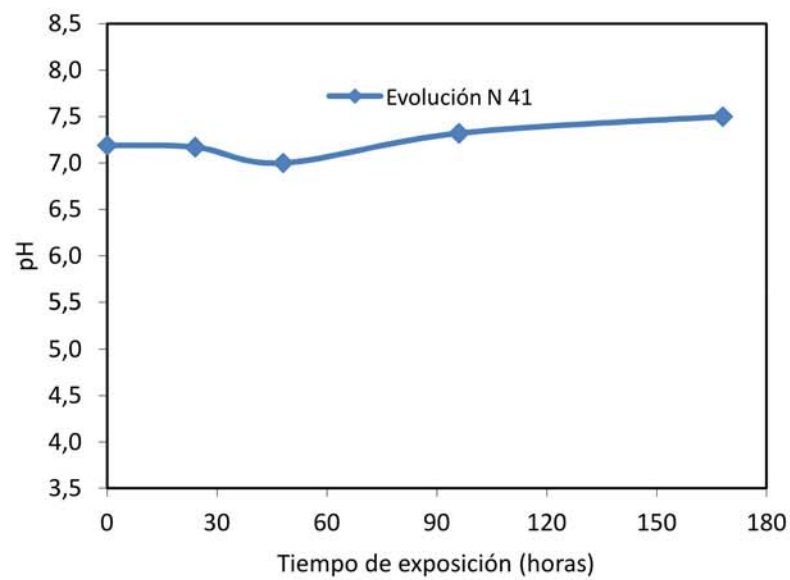
Ídem N 15



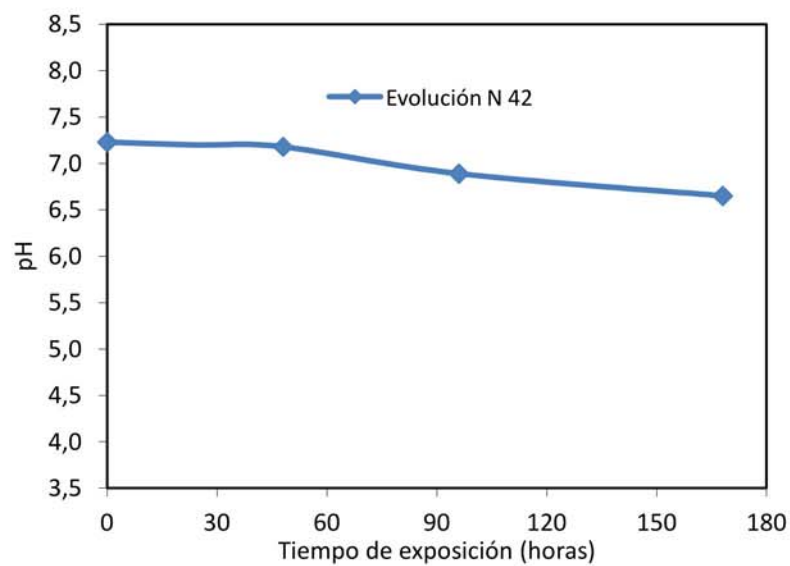
Ídem N 18



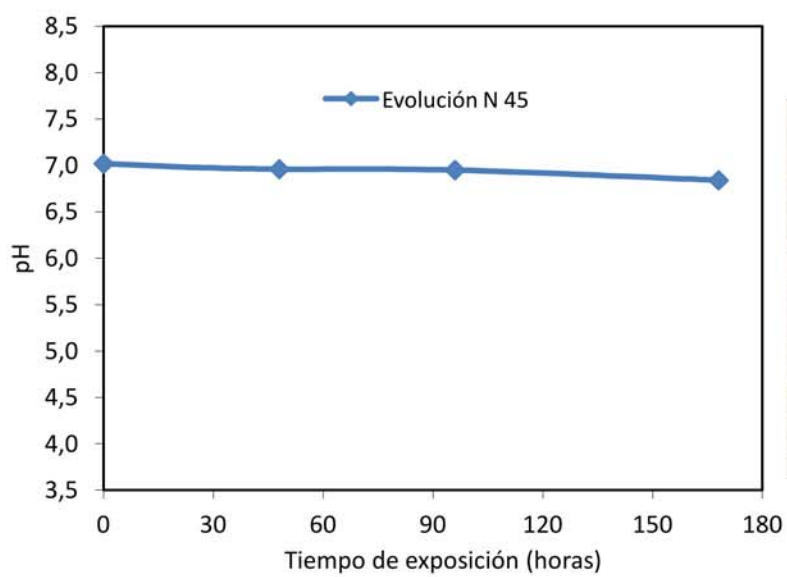
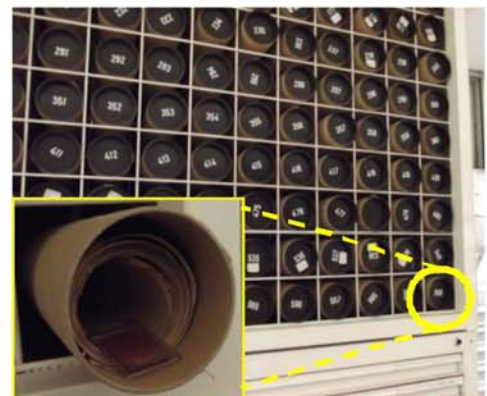
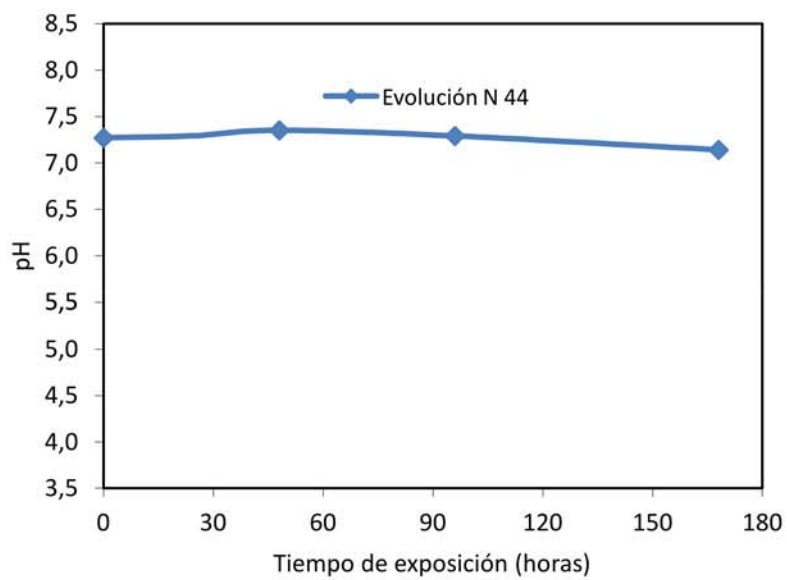
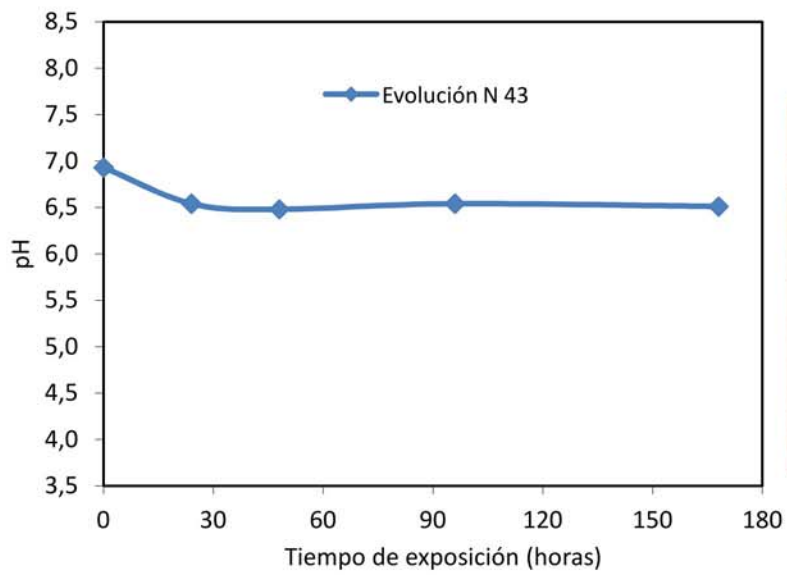
Ídem N 19

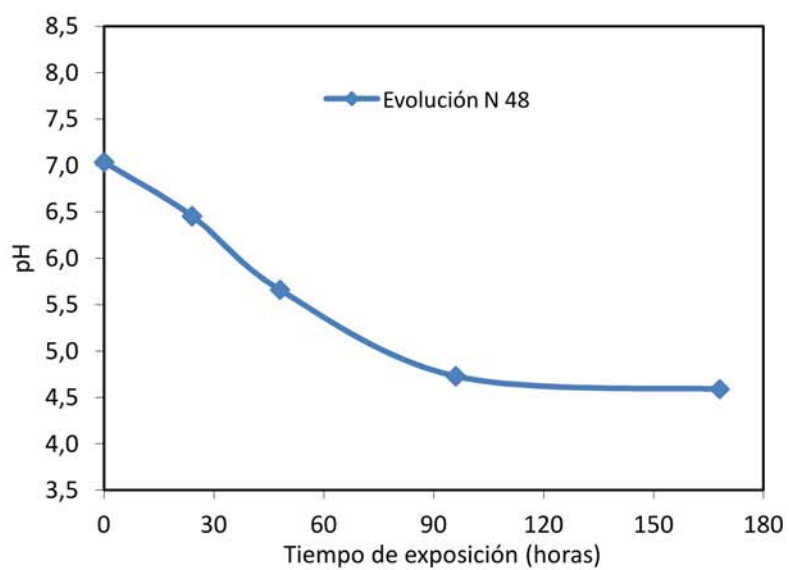
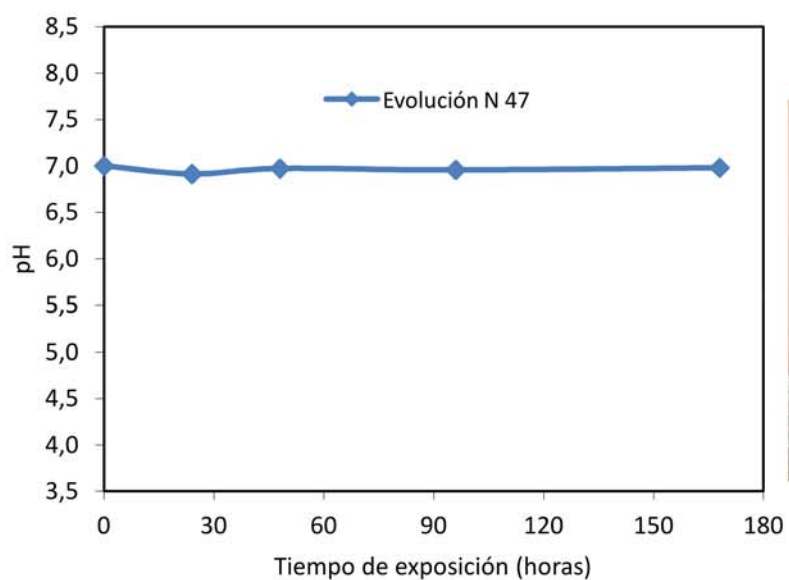
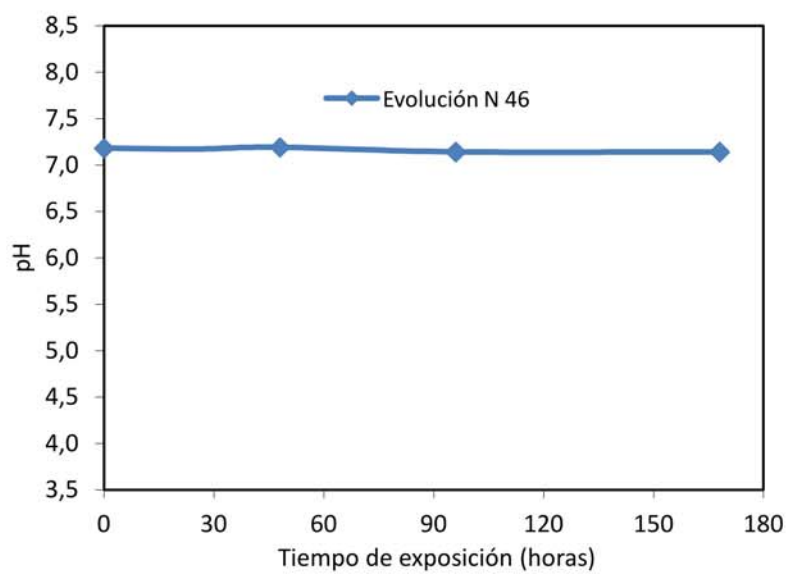


Ídem N 20

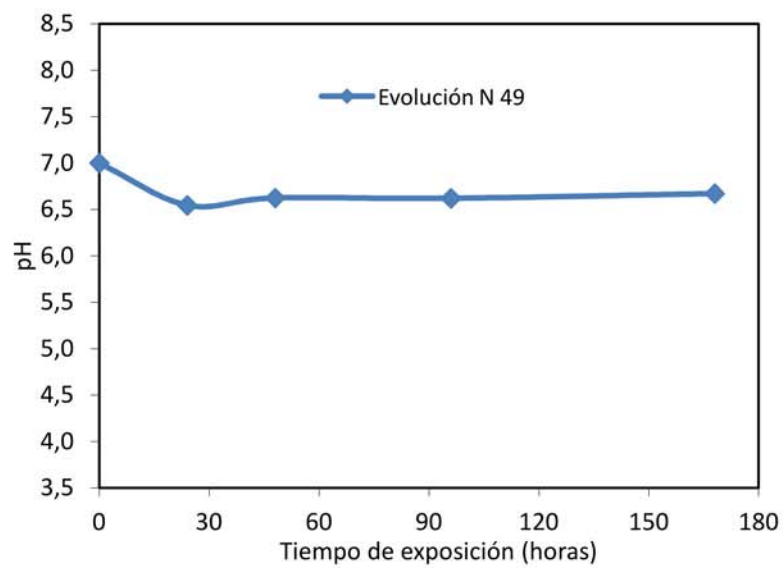


Ídem N 21

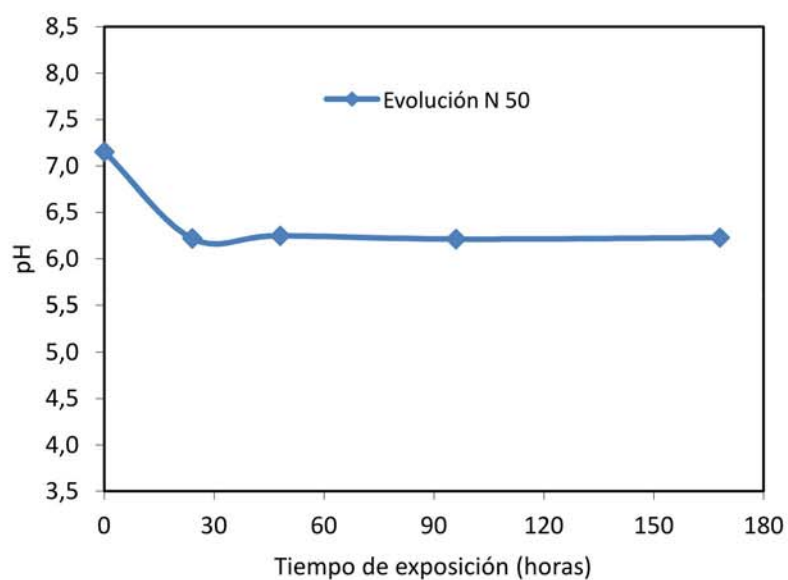




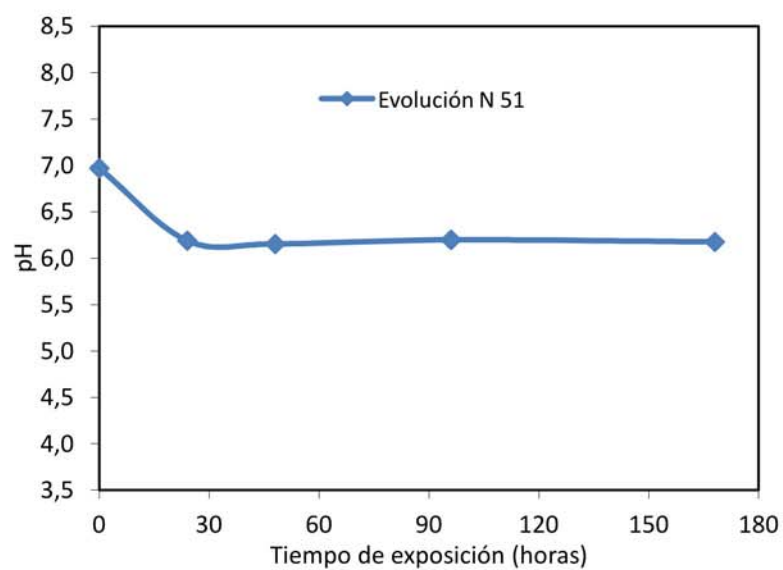
Ídem N 2



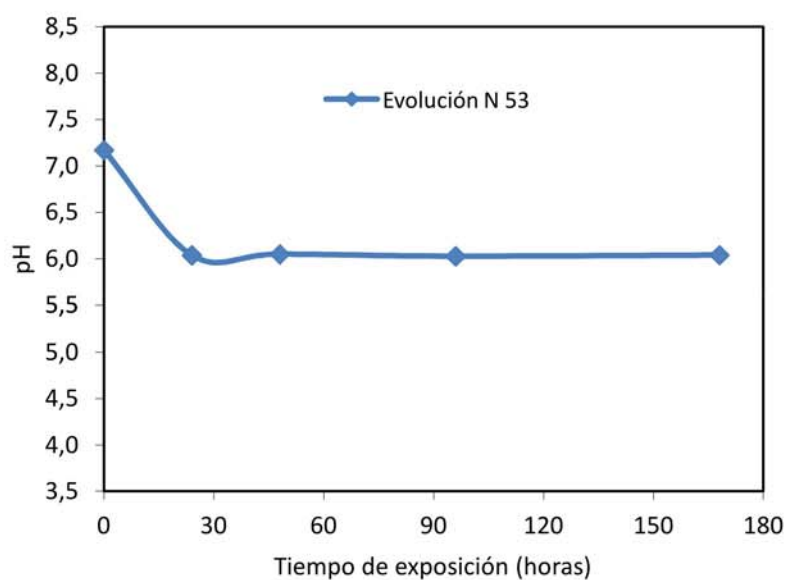
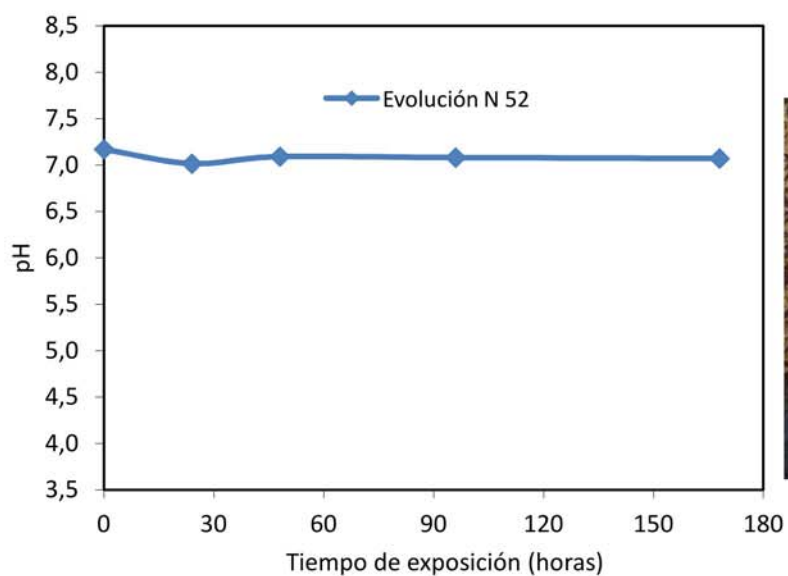
Ídem N 24



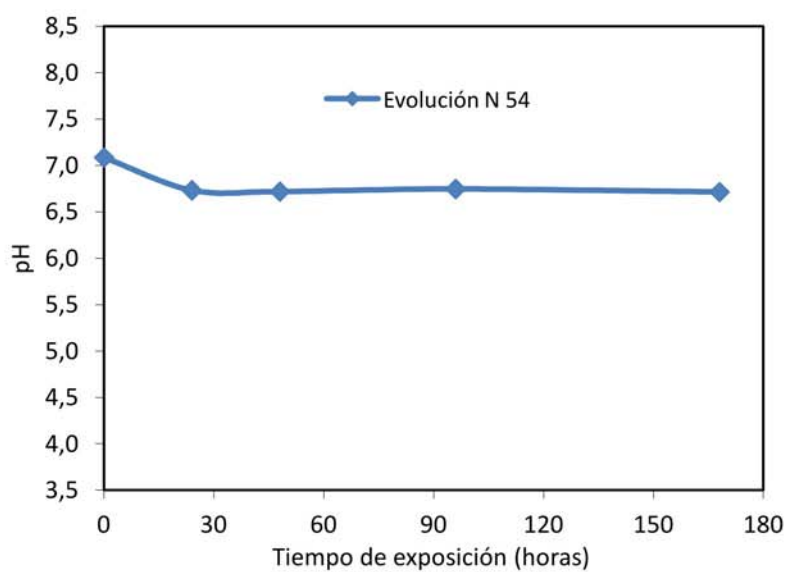
Ídem N 27



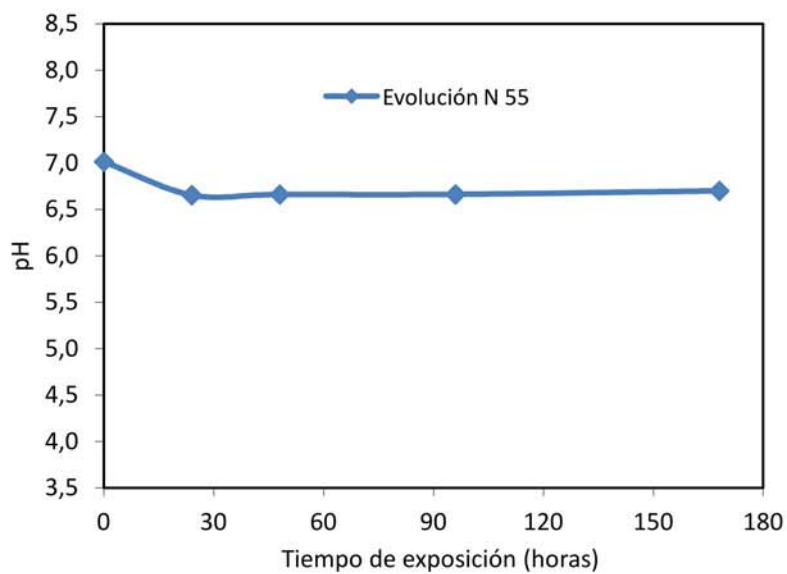
Ídem N 5



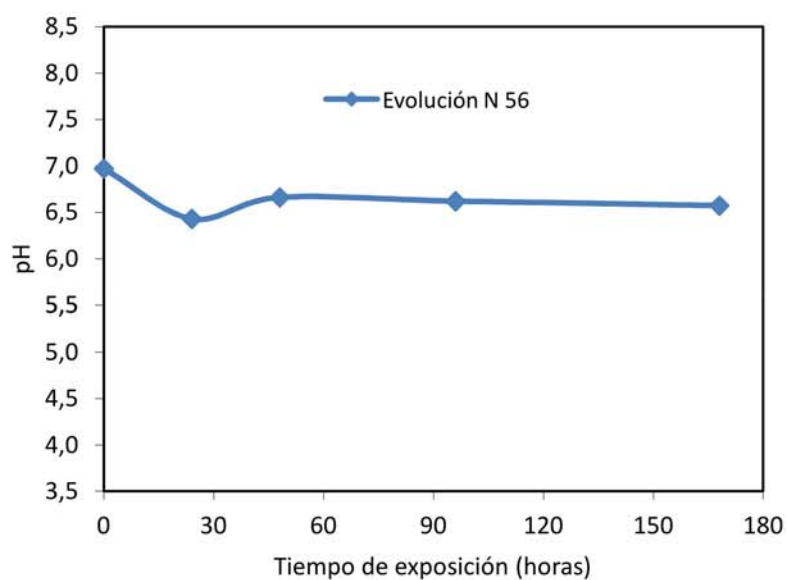
Ídem N 8



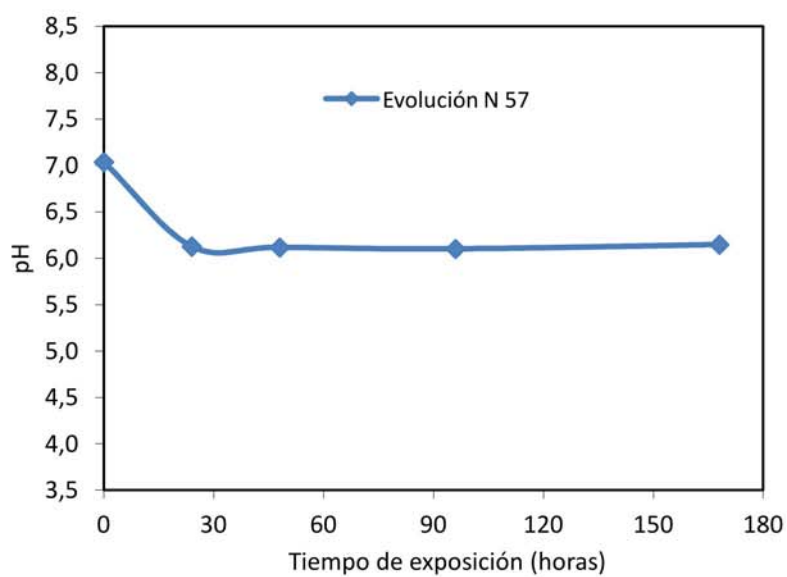
Ídem N 9



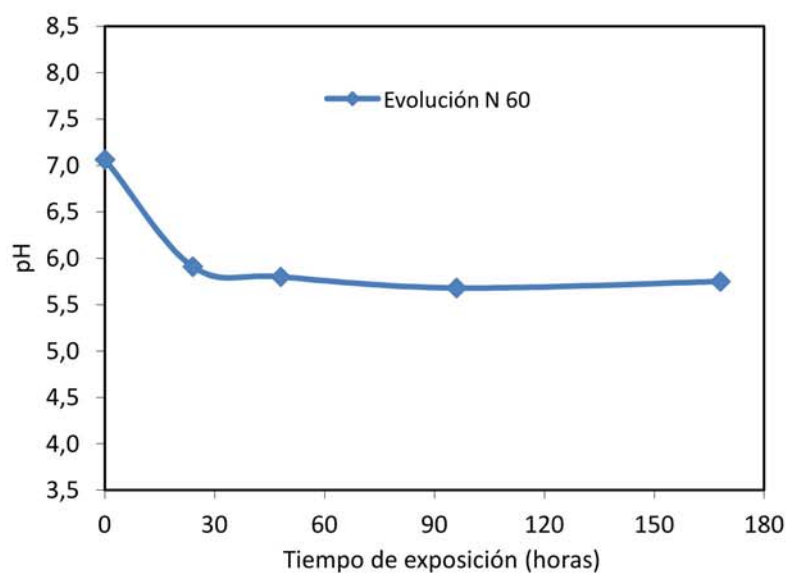
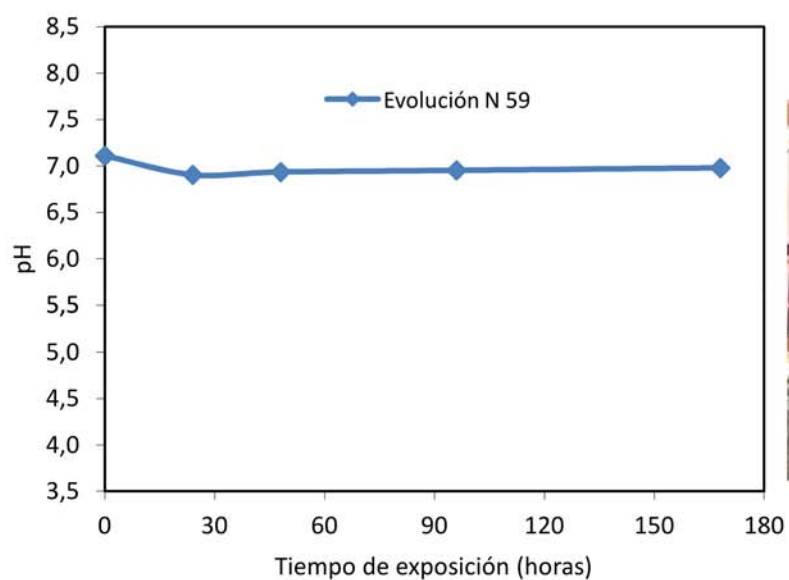
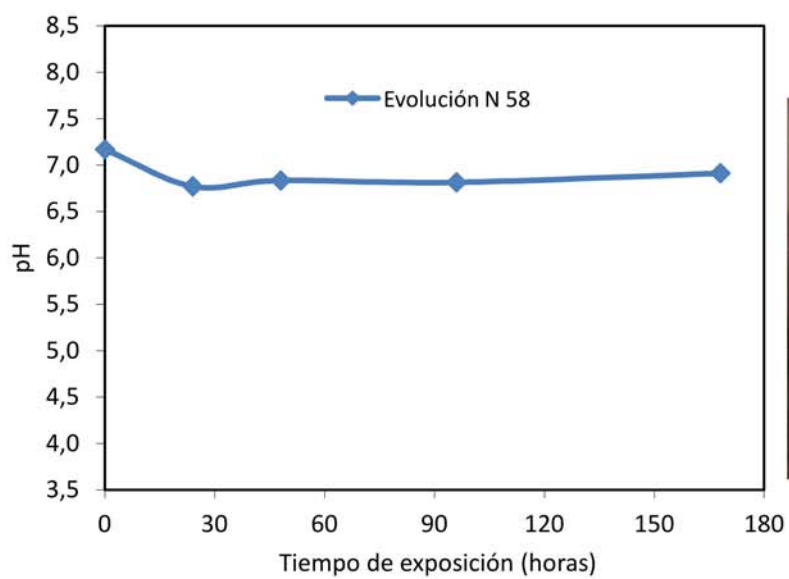
Ídem N 10



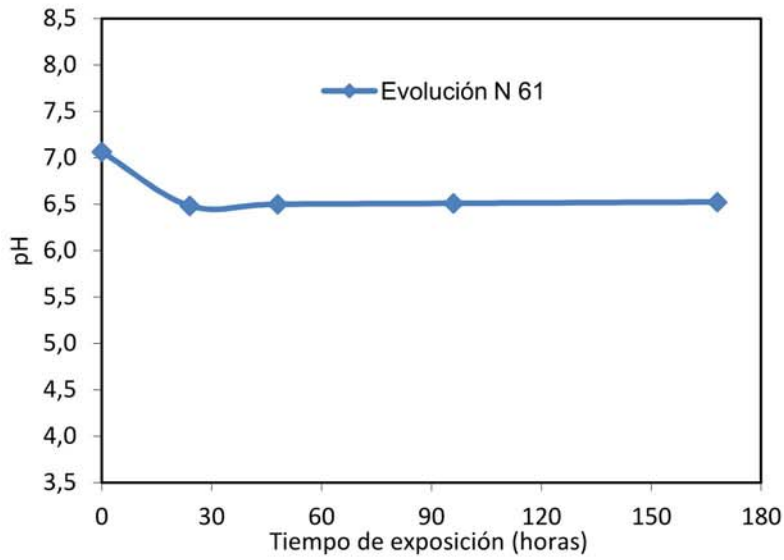
Ídem N 32



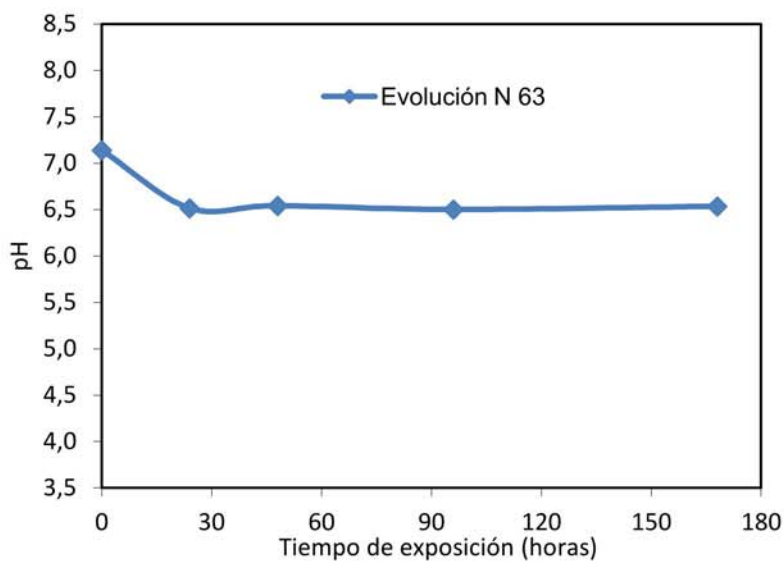
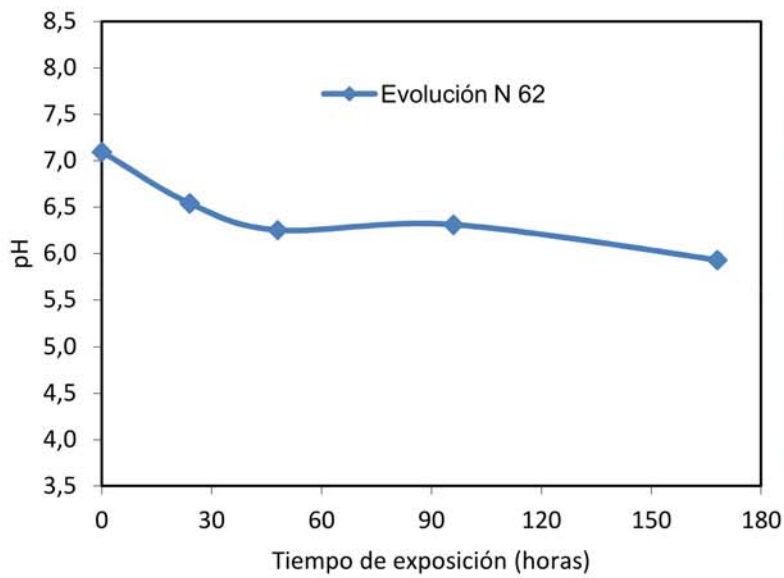
Ídem N 13



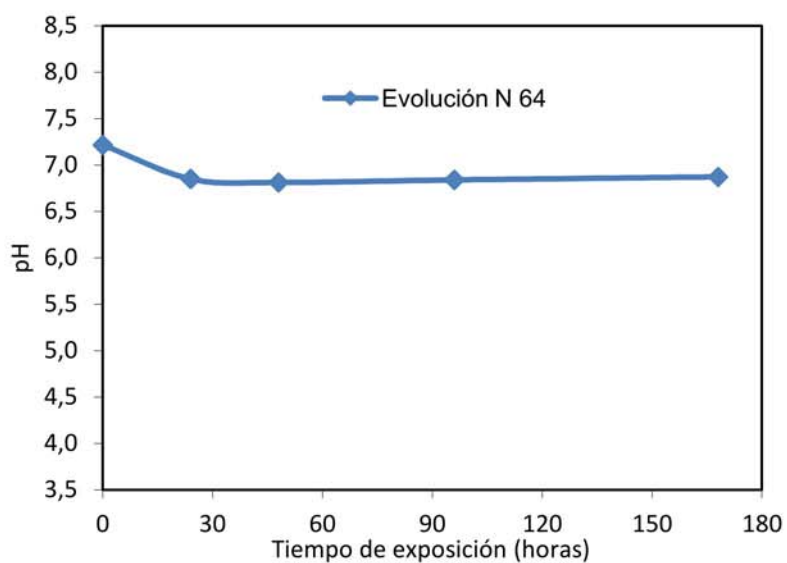
Ídem N 37



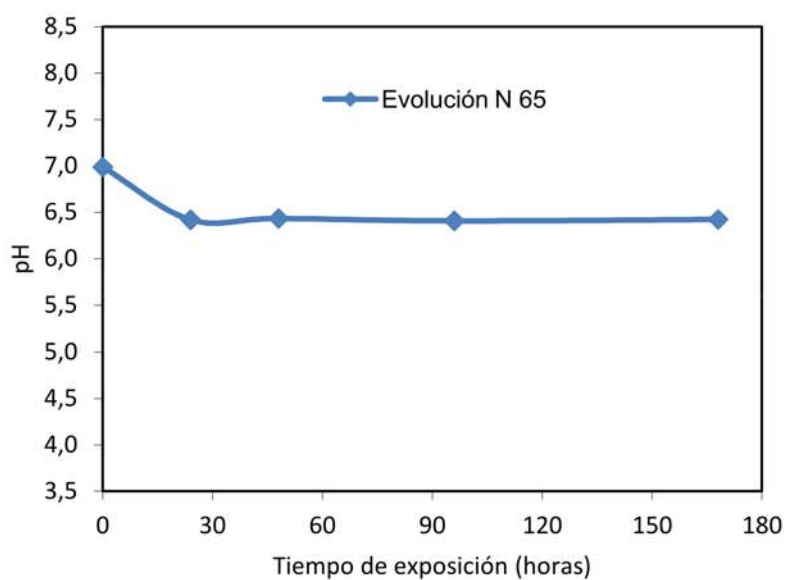
Ídem N 15



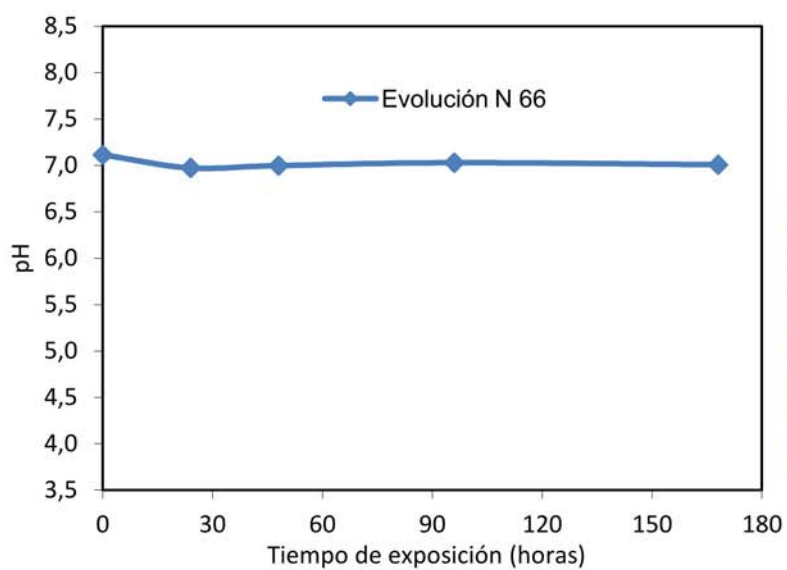
Ídem N 19

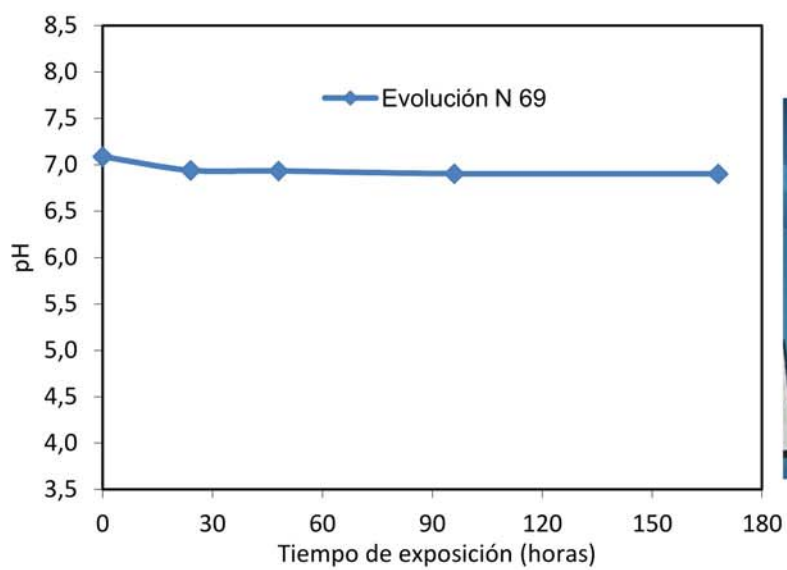
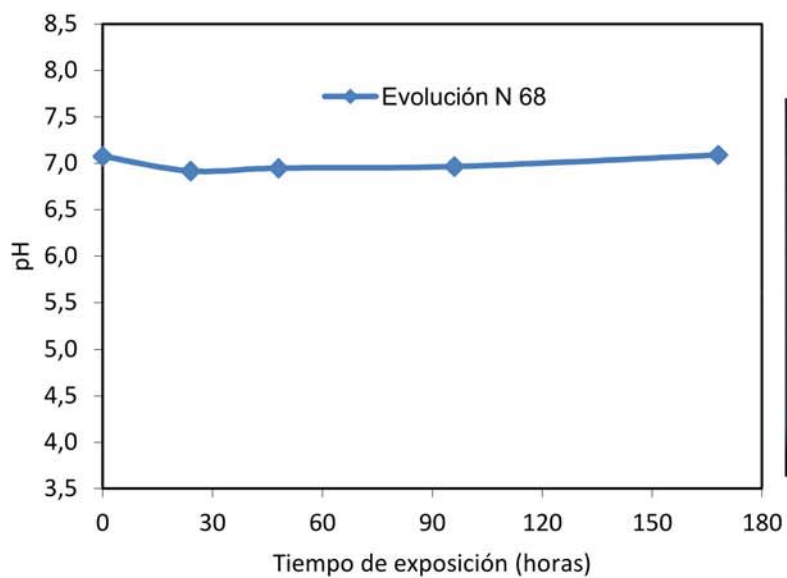
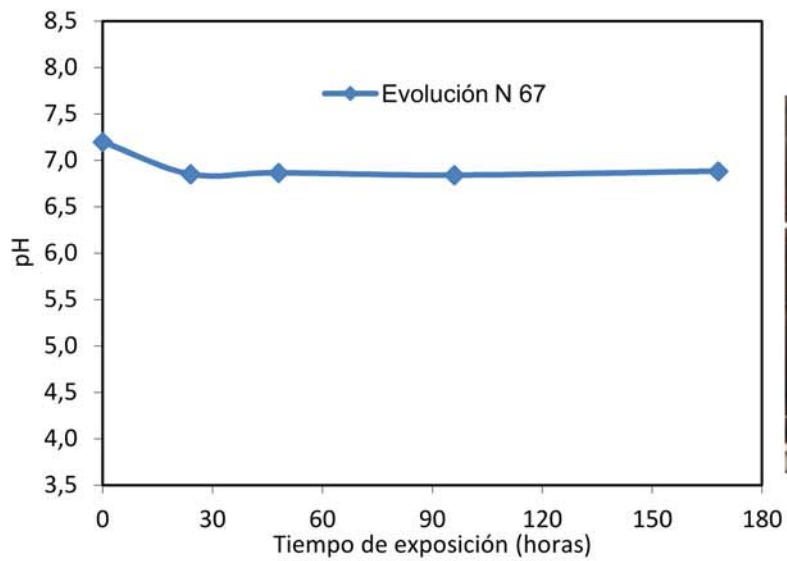


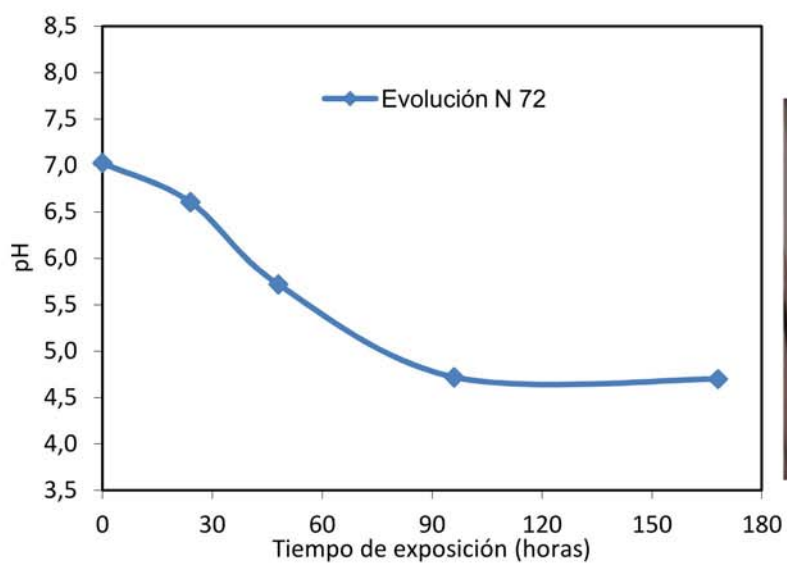
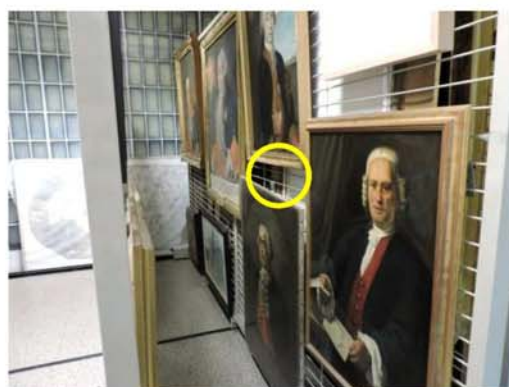
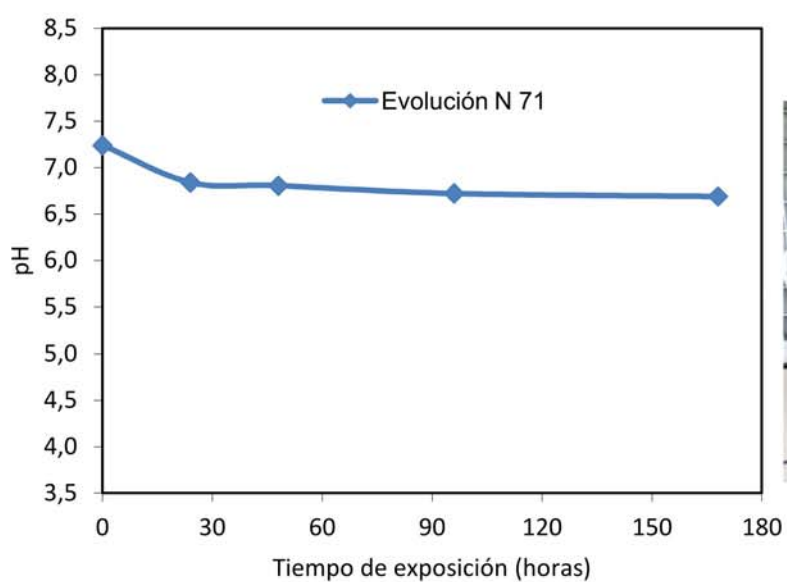
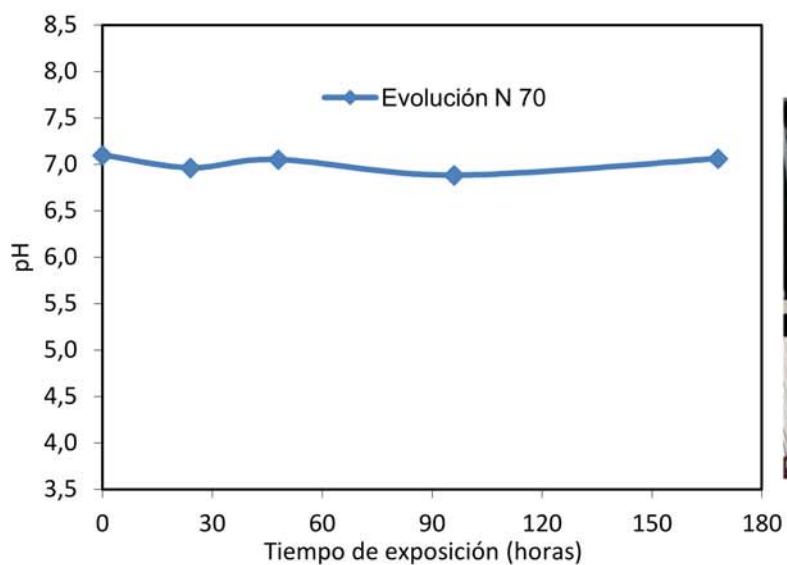
Ídem N 18



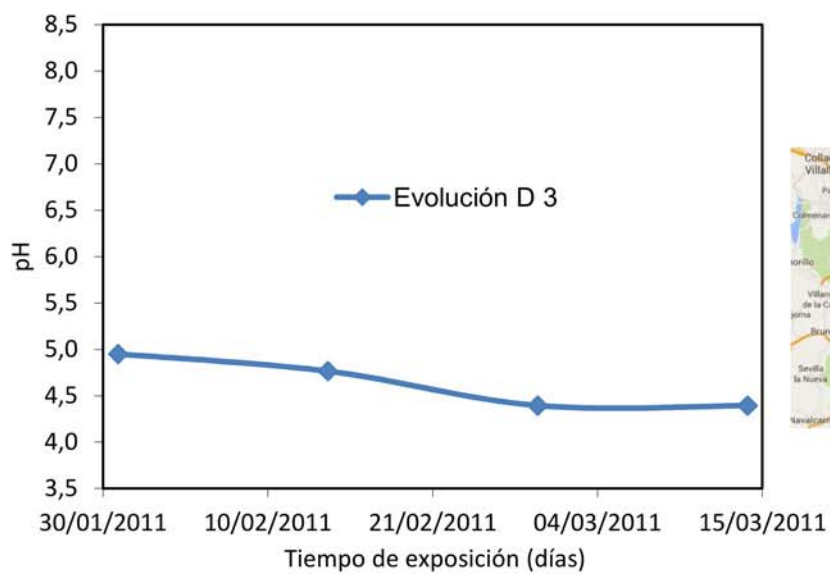
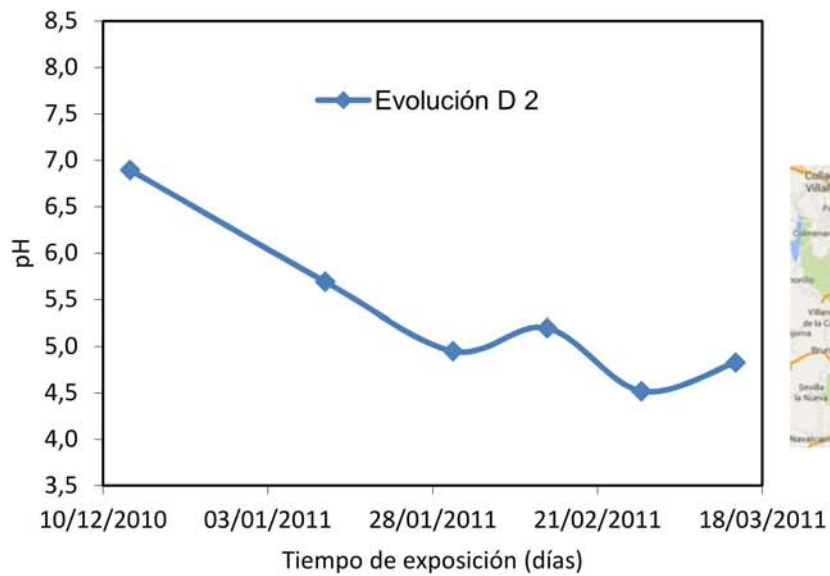
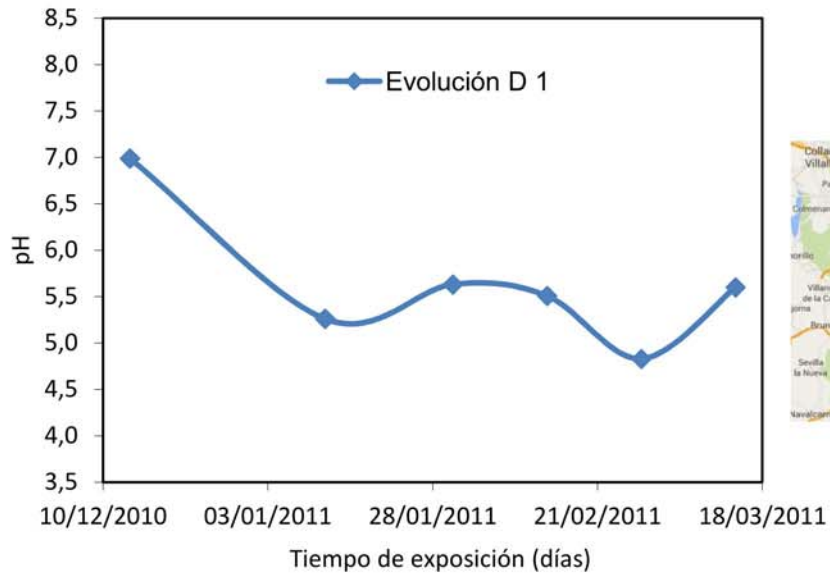
Ídem N 43

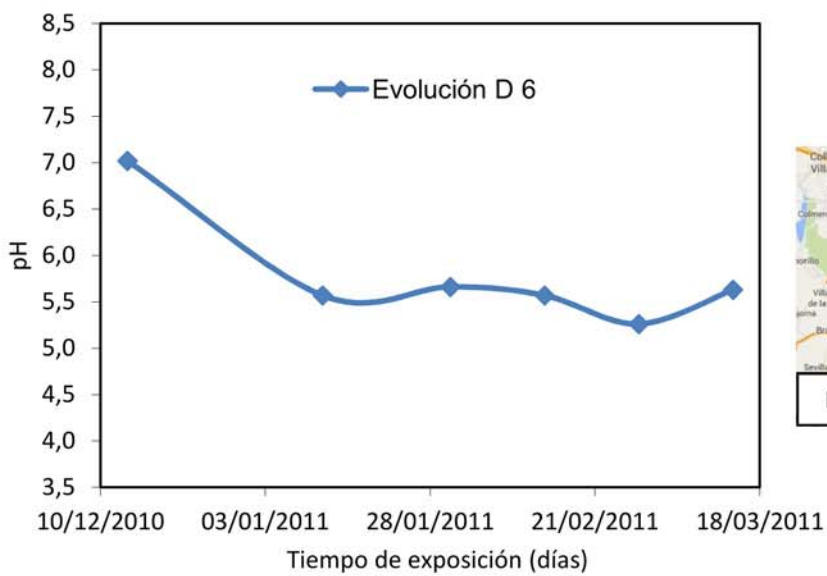
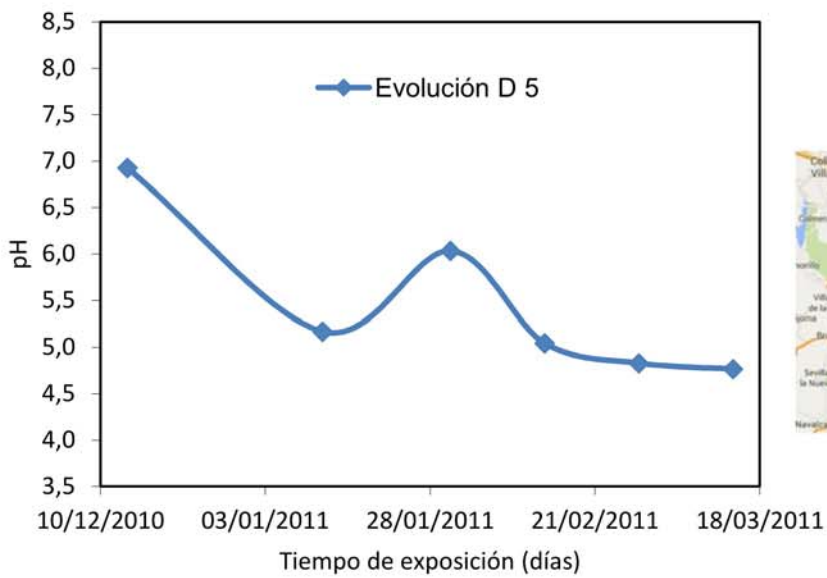
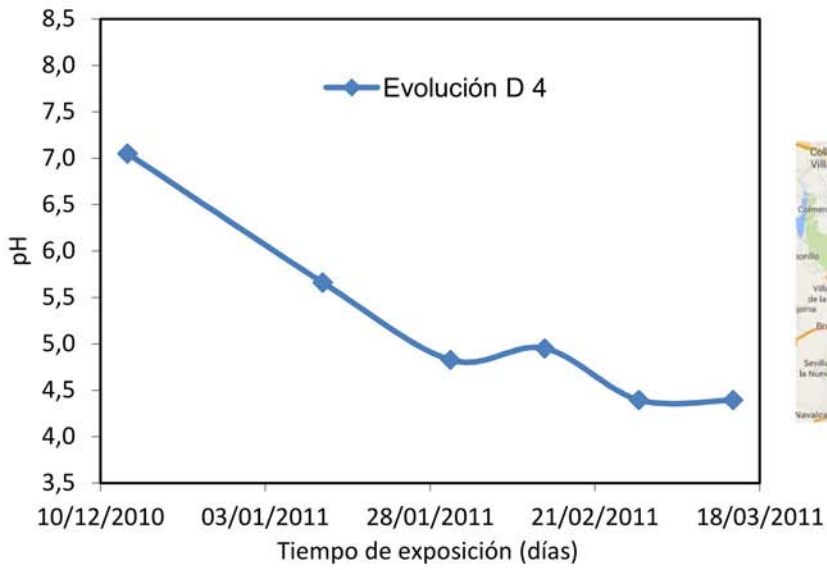


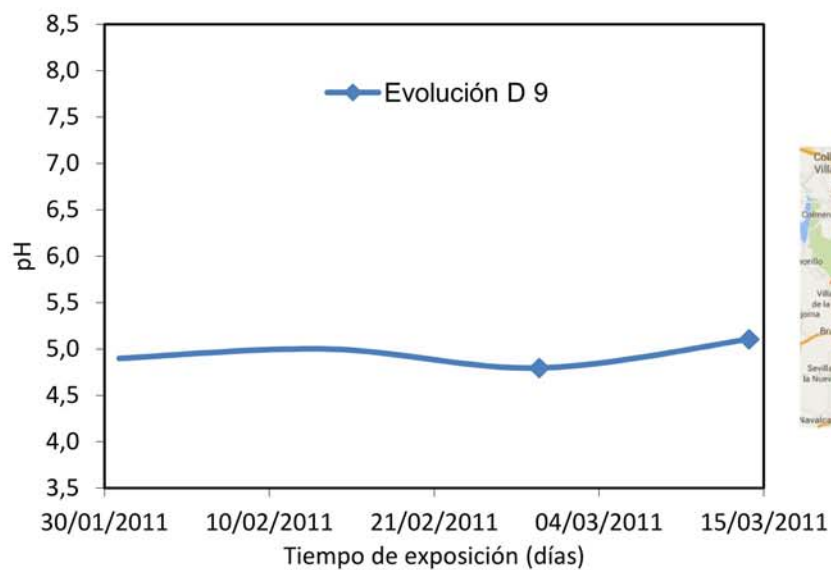
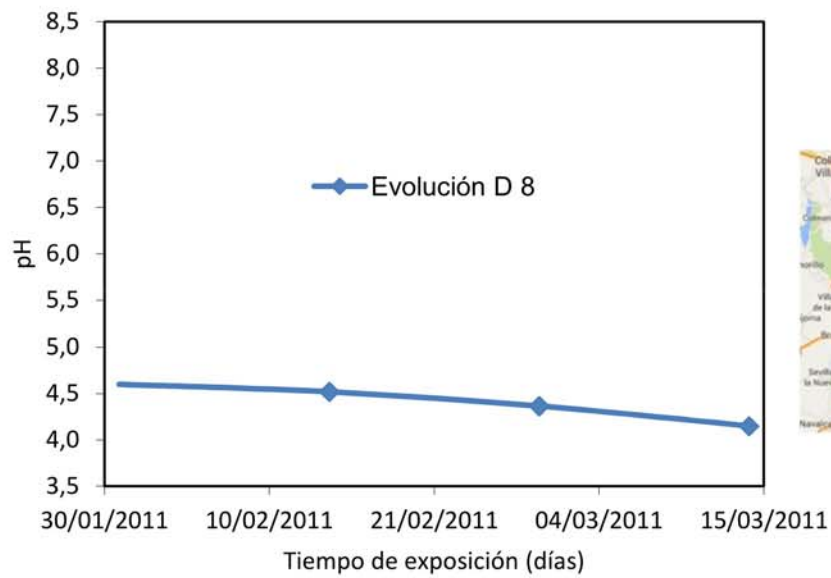
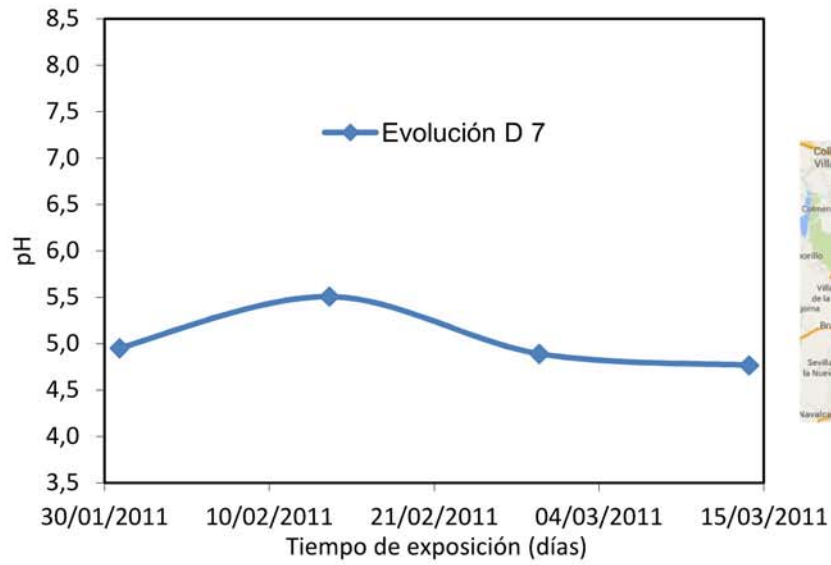


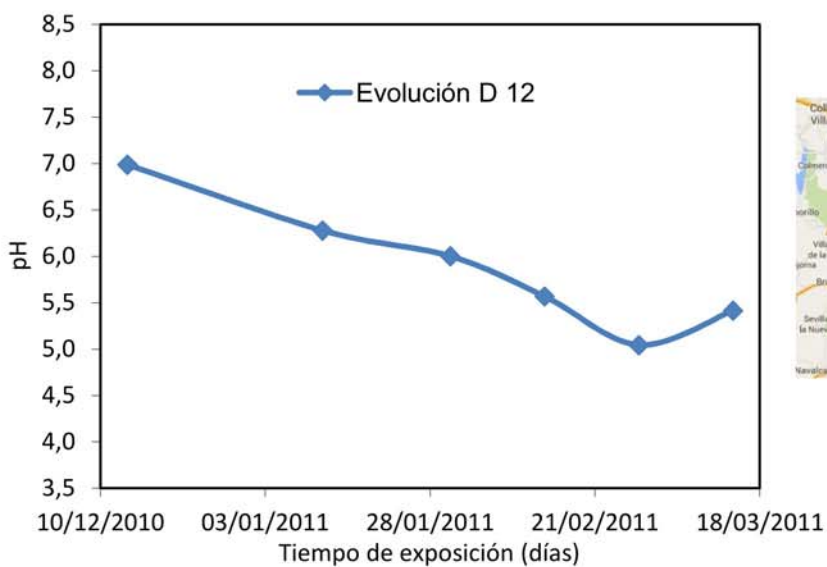
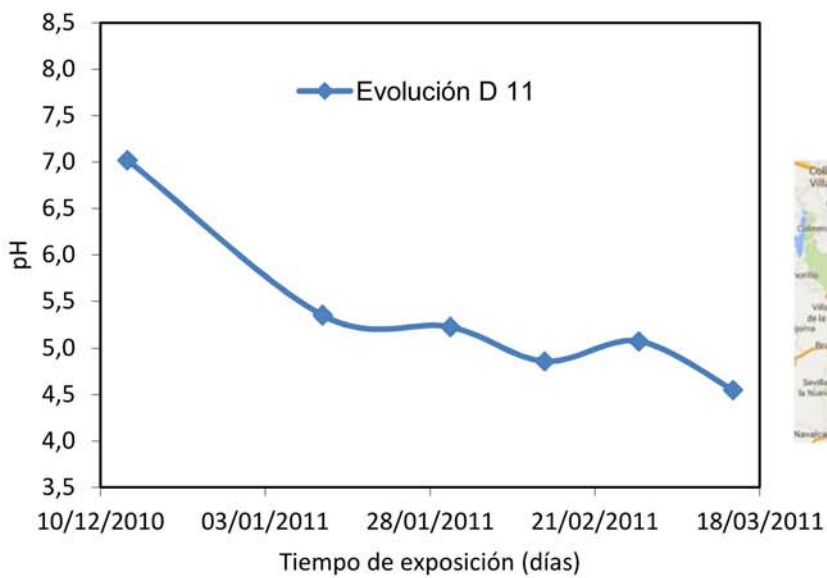
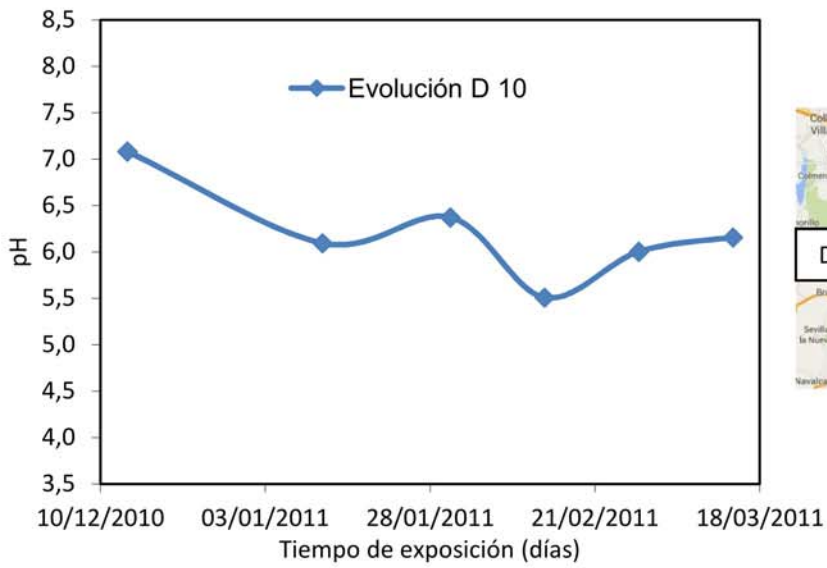


Domicilios particulares en las Comunidades de Madrid y de Castilla La Mancha.









ANEXO II

Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Estudio Tempore S.C. de Zaragoza (diciembre 2012 a junio 2013).

Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Estudio Tempore S.C. de Zaragoza (diciembre 2012 a junio 2013)



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20105130001

IP: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - I20105

Título: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

ANEXO

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo, datos económicos y calendario previsto de cobro



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20105130001

IP: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - I20105

Título: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

DATOS GENERALES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - I20105

Referencia centro: I20105130001

Objeto: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

Investigador principal: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Fecha de firma: 27/12/2012

Fecha de inicio: 27/12/2012

Fecha de finalización: 26/06/2013

EMPRESA

Nombre: ESTUDIO TEMPORE, S.C.

NIF: J50980499

Domicilio: C/ MANUEL LASALA, N° 26, 2° DCHA., ZARAGOZA, 50006 - ESPAÑA

Persona de contacto: ISABEL PATROCINIO JIMENO VICTORI

Signatario: ISABEL PATROCINIO JIMENO VICTORI

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo, datos económicos y calendario previsto de cobro



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20105130001

IP: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - I20105

Título: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

PLAN DE TRABAJO

(Máx. 500 caracteres)

A. SENSORES

1. Síntesis y acondicionamiento de los sensores en cantidad suficiente para aplicar el protocolo de calidad.
2. Aplicación del protocolo de calidad y selección de 30 sensores.
3. Calibración óptica.

B. UNIDAD DE MEDIDA

4. Fabricación y montaje de las placas de circuito impreso para la unidad.
5. Mecanizado de soportes y caja.
6. Calibración óptica y eléctrica.
7. Aplicación del protocolo de calidad.
8. Elaboración de hojas de cálculo para los datos generados por los sensores.
9. Software de gestión del sistema [sensores + unidad de medida].

Códigos UNESCO: DISPOSITIVOS ELECTROÓPTICOS, QUÍMICA AMBIENTAL

Palabras claves:

SENSOR QUÍMICO, ACIDEZ, AMBIENTAL, DISPOSITIVO ELECTRÓNICO, PORTÁTIL.



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20105130001

IP: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - I20105

Título: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

PERSONAL PARTICIPANTE

Funcionario o laboral fijo

DNI: 45267861

Apellidos y nombre: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Escala/Categoría profesional: E. INVESTIGADORES CIENTÍFICOS DE ORGANISMOS PÚBLICOS DE INVESTIGACIÓN

Función: RESPONSABLE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

DNI: 07521890

Apellidos y nombre: GARCIA HERAS, MANUEL

Escala/Categoría profesional: E. INVESTIGADORES CIENTÍFICOS DE ORGANISMOS PÚBLICOS DE INVESTIGACIÓN

Función: PARTICIPANTE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

Personal contratado

DNI: 72498653

Apellidos y nombre: PEÑA POZA, JAVIER

Categoría profesional: CONTRATADO CON CARGO APROYECTO

Función: PARTICIPANTE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo datos económicos y calendario previsto de cobro

Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Estudio Tempore S.C. de Zaragoza (diciembre 2012 a junio 2013)



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20105130001

IP: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - I20105

Título: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

DNI:

Apellidos y nombre: LLORENTE ALONSO, ALVARO

Categoría profesional: CONTRATADO CON CARGO APROYECTO

Función: PARTICIPANTE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo, datos económicos y calendario previsto de cobro



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: 120105130001

IP: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - 120105

Título: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

FINANCIACIÓN

Productividad solicitada (%):

0

COSTES DIRECTOS

Personal

Costes de contratación de personal

0 €

Costes laborales de personal en plantilla (financian 18.2)

0 €

Otros gastos

Fungible, Inventariable, dietas y viajes, otros

1.900,66 €

COSTES INDIRECTOS

Costes indirectos según Norma COIN

445,83 €

BASE IMPONIBLE

2.346,50 €

IVA (21 %)

492,77 €

TOTAL

2.839,26 €

Observaciones sobre Costes Indirectos:

Observaciones sobre IVA:

Vº Bº EL DIRECTORA

EL INVESTIGADOR PRINCIPAL

Fdo: Consuelo Naranjo Orovio

Fdo: M. Ángeles Dolores Villegas Broncano

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo datos económicos y calendario previsto de cobro



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20105130001

IP: VILLEGAS BRONCANO, M. ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: INSTITUTO DE HISTORIA - I20105

Título: DESARROLLO DE DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PORTÁTIL Y SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

CALENDARIO PREVISTO

Fecha: 26/07/2013 Importe: 1.024,26

Fecha: 27/01/2013 Importe: 1.815

ANEXO III

Apoyo tecnológico del Instituto de Historia (CSIC) a la empresa Estudio Tempore S.C. de Zaragoza (junio 2014).



CENTRO DE CIENCIAS
HUMANAS Y SOCIALES
Instituto de Historia

OFERTA ECONÓMICA

PREPARACIÓN, VALIDACIÓN Y CALIBRACIÓN DE SENSORES AMBIENTALES PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN ESTUDIO DE LA CALIDAD DEL AIRE EN ENTORNOS DE INTERÉS PATRIMONIAL

A petición de: Estudio Tempore S.C.
Dña. Isabel Patrocinio Jimeno Victori
NIF: J50980499
C/ Manuel Lasala, nº 26, 2º derecha. ZARAGOZA, 50006 – ESPAÑA
estudiotempore@yahoo.es

Fases del plan de trabajo previsto

1. Síntesis y acondicionamiento de sensores de acidez ambiental, en cantidad suficiente para aplicar el protocolo de calidad establecido según los criterios científicos derivados de la investigación previamente realizada por el GI *Cultura Material y Patrimonio* del Instituto de Historia (CCHS-CSIC).
2. Aplicación del protocolo de calidad antes mencionado a los sensores sintetizados y selección de 50 sensores.
3. Calibración óptica de los sensores: 40 sensores con calibración específica para ser utilizados en interiores, y 10 sensores con calibración específica para ser utilizados en exteriores.
4. Realización de pruebas de laboratorio de confirmación de calidad de los sensores (precisión, reversibilidad, reproducibilidad y resistencia química).

Condiciones

El lugar de ejecución de los trabajos será el Instituto de Historia, Centro de Ciencias Humanas y Sociales CCHS-CSIC, Madrid.

El plazo de ejecución de los trabajos será de un mes, y contará a partir de la fecha de aceptación de la presente oferta.

El envío de los sensores a la empresa peticionaria se realizará por correo ordinario una vez concluido el plan de trabajo previsto y recibida la contraprestación económica indicada en este documento.

Contraprestación económica

Teniendo en cuenta los materiales fungibles y la dedicación horaria del personal investigador y técnico necesario para la ejecución de los trabajos, se realiza la siguiente oferta económica:

Operaciones experimentales:

Síntesis, validación, calibración y comprobación de los sensores (10 € x 50 unidades)	500,00 €
Fundas protectoras y pinzas de sujeción para los sensores (2,5 € x 20 unidades)	50,00 €
Costes indirectos del CSIC (19 % del total)	129,00 €
TOTAL	679,00 €

IVA (21%)	142,59 €
TOTAL A ABONAR	821,59 €

Madrid, 13 de junio de 2014

Dra. M^a Angeles Villegas Broncano
Investigador Científico responsable del GI
Instituto de Historia-CSIC

Acepto esta oferta
ESTUDIO TEMPORE, s.c.
Restauración obras de Arte
Manuel Lasala, 26, 2º dcha.
50006 Zaragoza
C.I.F. J50980499

GI Cultura Material y Patrimonio
Instituto de Historia
Centro de Ciencias Humanas y Sociales
C/ Albasanz, 26-28. 28037 Madrid
Tel. 91 602 26 72



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

OFERTA DE PRESTACIÓN DE SERVICIO

DATOS DEL SOLICITANTE

Nombre o razón social de la entidad: Estudio Tempore S.C.

Domicilio: C/ Manuel Lasala, nº 26, 2º derecha. ZARAGOZA, 50006 – ESPAÑA

C.I.F.: J50980499

Representante: Dña. Isabel Patrocinio Jimeno Victori

Interlocutor: la misma

DATOS DE LA PRESTACIÓN DE SERVICIO

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (120308)

Objeto: Preparación, validación y calibración de sensores ambientales para su implementación en estudio de la de la calidad del aire en entornos de interés patrimonial

Plazo de ejecución: 1 mes

Investigador responsable: Mª Ángeles Villegas Broncano

Departamento: Historia del Arte y Patrimonio. Instituto de Historia

Importe: 821,59 € (Este importe incluye el IVA, en caso de serle de aplicación)

Forma de pago: El pago se realizará previa presentación de las correspondientes facturas emitidas por el CSIC, en la cuenta número 0049 5134 35 2317224221 (Restringida del centro), abierta en C/ Alcalá, 445 – 28027 Madrid (Banco Santander) a nombre de Consejo Superior de Investigaciones Científicas, indicando la referencia de la factura correspondiente.

En Madrid, a día 16 de junio de 2014

POR EL CSIC: (firmas y sello)

Nombre: Mª Ángeles Villegas
Broncano

Investigador Principal



Nombre: Consuelo Naranjo
Orovio

Directora del Centro

POR LA ENTIDAD SOLICITANTE: (firma y sello)

ESTUDIO TEMPORE, s.l.
Restauración obras de Arte
Manuel Lasala, 26, 2º dcha.
50006 Zaragoza
C.I.F.: J-50980499

Nombre: Patrocinio Jimeno Victori

Cargo: *administrador*

ANEXO IV

**Apoyo tecnológico del Instituto de Historia (CSIC) a la ETSI Industriales (UPM)
(septiembre y octubre 2012).**

Informe enviado a la empresa ABB (febrero 2011).

ANEXO V



On the Spanish patent

SYSTEM FOR DETERMINING ENVIRONMENTAL ACIDITY AND METHOD TO USE IT

(Sistema para la determinación de acidez ambiental y método que hace uso del mismo)

INVENTORS

The present patent has been developed under a joint research of Spanish National Research Council CSIC (group on *Archaeometry and Conservation of Glasses and Ceramic Materials*) and Polytechnic University of Madrid UPM (group on *Instrumentation and Applied Acoustic Research*). The joint research has been partially financed by the program *Durability and Conservation of Geomaterials of Built Heritage*, founded by the Regional Government of Madrid.

SHORT ABSTRACT

The invention consists of an electronic system that provides the measurement of environmental acidity (pH) by means of chemical sensors with optical response. The main innovation is based on the ability of the system to measure pH of all media, including gaseous phases (e.g. air), which is an important advance in respect to conventional methods based on electrodes that work in liquid media or humid solids.

The system is formed by one or several sensors and one or several measurement devices that can be remotely connected to a PC. The measurements can be accomplished either simultaneously or stored for further evaluation.

THE SENSORS

The sensors consist of thin coatings in which a sensitive phase (dye) is immobilised. The coatings are applied upon common glass pieces by the sol-gel procedure. The dye is sensitive against the environmental pH and yields an optical response in the wavelength range of the visible absorption spectrum, i.e. the sensors change their colour when the environment acidity changes. The sensors do not need any kind of energy source to work.

THE MEASUREMENT DEVICE

The measurement device transforms the optical response of sensors to an electrical signal (volts). This signal is scanned and stored in the measurement device and then it is sent to a PC for further evaluation. Finally the pH values are obtained through the adequate software installed in the PC.

WAYS OF IMPLEMENTATION

At least, the system currently patented might be implemented in two ways:

- a) By distributing several sensors in the area to be monitored and manually recording the sensors responses through the measurement device.
- b) By monitoring in real time with remote control supervising. In this case each sensor is jointly intalled with its measuremet device, which is permanently and wireless connected with the central computer that receives, in real time, the data to be processed and/or stored.

INNOVATIVE ASPECTS

This system fills the gap in the current market concerning pH measurement devices adapted for all media, including gaseous phases. Several sectors can be benefited of this system: Cultural Heritage conservation, environmental quality (smoke and emissions control, air circuits), water quality in rivers, seas, pools, industrial wastes, etc., productive industries (alimentary, bio-pharmacy, agricultural, petrochemistry, etc.).

COMPETITIVE ADVANTAGES

The sensors work without any kind of energy or power supply. This aspect is useful for long monitoring periods, especially in remote environments and/or with complicated access (chimenees, show cases, buildings façades, monuments, closed circuits, etc.). The sensors are low-cost materials, friendly recycable, mechanically simple and easily installed, which favour their dissemination in wide monitorisation areas.



UTILITIES

The most important one is the ability to determine the pH of gaseous environments, e.g. air. This is the main difference compared with conventional electrodes that work in liquids and humid solids.

The system currently patented is able also to measure the pH of liquids and humid solids. It can be used by non-specialised and non-trained personnel, due to the easy handling of both the sensors and the measurement device. This device is portable with light weight, small size and low-consuming power.

APPLICATIONS

Environmental acidity affects directly the air quality breathed by living organisms and, in general, the atmosphere quality. Main industrial processes, natural phenomena, anthropic disasters, international conflicts, etc. producing emissions induce changes in the normal environmental acidity and modify the natural, urban and domestic environments (e.g. acid rain). This causes a negative influence in several levels of the biosphere, the near environment of humans and the environment to which the materials are exposed. The automatic and remote monitoring of the environmental pH with sensors would be a fast procedure to early know the pH variations, as well as to predict damages and, possibly, to avoid them.

Moreover, since the sensors developed are able to measure the acidity of liquids and humid solids (soft or disaggregated), their applications can be enlarged.

FURTHER IMPROVEMENT OF THE SYSTEM PATENTED

Both CSIC and UPM research teams are currently working on development of new sensors and new measurement devices to check other environmental parameters, such as relative humidity, temperature and light. The possibility to measure simultaneously all of these parameters would be an important advance for data recording and further processing in the cases in which a complete and accurate evaluation of the whole environmental conditions or microclimates is the main challenge.

COLABORATION WITH INDUSTRIAL/COMMERCIAL PARTNERS

Colaboration with technological based companies interested in electronics, optics, chemicals and/or environment is possible through agreements under particular conditions. This will be managed by the Technology Transfer Office of CSIC. Main interest is focussed on industrialization and exploitation of the patent.

Development of specific research projects directly financed by the industrial/commercial partner to adapt the patent invention to a particular application is also possible. This will be directly managed by the company and the research teams.

PRACTICAL APPLICATION OF THE CURRENT PATENT

Up to now the patent implementation has been carried out by the research team of CSIC for scientific purposes. Nowadays a prototype of the measurement device is available and operative. The ensemble of prototype and sensors has been proved both in the laboratory and in field applications.

Currently, some field applications are the acidity evaluation of the environmental surrounding of stained glass windows of the Holy Gosh Church in Madrid, as well as of the main building of CSIC headquarters.

Sensors were previously proved in other field applications:

- Wawel Castle (11th century AD) in Krakow (Poland)
- Royal Glass Works of La Granja (18th century AD) in Segovia (Spain)
- Library-Archive Tomas Navarro Tomas in Madrid (Spain) (1 million documents in more than 3,200 m²)

In these cases the main objective was the evaluation of air quality for proper preventive conservation of Cultural Heritage items.

Nowadays the sensors are still installed in the Royal Palace-Museum of Wilanow (18th century AD) in Warsaw (Poland) to accomplish a complete one year environmental acidity evaluation.

In the next future both the sensors and the measurement device will be used in the Army Museum of Toledo Fortress (building of 16th century AD) (Spain).

PRESENT RESEARCH STATUS AND FORESEEN INVESTMENT

The research team is now involved in the development of electronically improved measurement devices, but maintaining the essential philosophy on *portability, low-cost, wireless, accuracy*, etc. from the device patented.



Industrialisation of the measurement device is, as far as possible, assumed by the research team and financed by its own resources. External investment is required for industrialisation and exploitation of the

whole patent. The research team estimates the investment needed as *low* or *medium-low*, depending on the development extension, since the system patented can lead to several products. Time required for the development is estimated from 6 to 12 months.

SOCIAL AND INDUSTRIAL/COMMERCIAL BENEFITS

Technology transfer is one of the main aspects connected with scientific research in order to enlarge social benefits. Society investments for research advances should be recovered in the form of technology transfer and real benefits. Currently, the possibility of determining the environmental acidity is a goal related to the control of environmental quality and acid pollutants in the air and other media.

One of the main benefits of the system patented is the preventive conservation of Cultural Heritage items. Such heritage is seriously threatened as a consequence of industrial development from the last century, during which the pollutant emissions to the atmosphere have been multiplied. The environmental pH determination arises as a useful tool to evaluate the air quality in a fast, accurate and low-cost way.

The system patented has clear industrialisation and commercialisation possibilities by companies focused on electronics / optics / environmental technologies.

SENSORS CHARACTERISTICS

Size (mm) 30x25x1 (can be miniaturized)

Sensitive range (pH scale) 5-8 (possibility to change the sensitive range in sensors tailored under request)

Accuracy (\pm pH units) 0.1

Response time Depends on the medium. In liquids, at about 1 min or less. In gaseous phases and solids it depends on the humidity, e.g. sensors response in 1 day approximately with 30 % RH. Response time diminishes for higher RH.

Service time (months estimated) indoor >10; outdoor >3, depending on the aggressiveness of the environment

Thermal resistance ($^{\circ}\text{C}$) -10 to 60

Chemical resistance (qualitative) acids and alkaline solutions, solvents, waters, etc.

Mechanical resistance (qualitative) the same as the conventional glass substrate. Resistance against scratches: similar to those of pure silica glass.

Photostability (qualitative) good under visible, UV and solar radiation, up to $\sim 50^{\circ}\text{C}$

Energy consume zero (passive sensor)

Price per unit (euro estimated, only materials) 0.10 (when 30 sensors are produced)

MEASUREMENT DEVICE CHARACTERISTICS

Size (cm) 16x9x6 (can be and will be miniaturized)

Data transfer wireless

Response time real time

Firmware updates by USB

Mechanical resistance robust solid state case

Interface easy to handle

Energy consume 2 common AA batteries

Price per unit (euro estimated, only materials) 200.00 (when 4 units are produced)



CENTRO DE CIENCIAS
HUMANAS Y SOCIALES
Instituto de Historia

CONTACT

CSIC research team:

Dr. Maria-Angeles Villegas (PhD Chemistry), mariangeles.villegas@cchs.csic.es

Dr. Manuel Garcia-Heras (PhD Archaeology), manuel.gheras@cchs.csic.es

UPM research team:

Dr. Guillermo de Arcas (PhD Engineering), garcas@sec.upm.es



Presupuesto enviado a la empresa SIT-Spain (junio 2012).

ANEXO VI

FW: Pro oferta tecnológica Innocash 14107 - Mozilla Thunderbird
Archivo Editar Ver Ir Mensaje Herramientas Ayuda

Recibir Redactar Charlar Direcciones Etiquetas

De: de Arcas Castro, Guillermo
Asunto: FW: Pro oferta tecnológica Innocash 14107
A: Villegas Broncano, Mª Angeles; García Heras, Manuel

30/11/2010 18:13
Otras acciones

Responder Responder a todos Reenviar

----- Original Message -----
From: Innocash Genoma España
To: garcias@sec.upm.es
Sent: Tuesday, November 30, 2010 5:31 PM
Subject: Pro oferta tecnológica Innocash 14107

Estimado Sr. de Arcas:

Nos complace informarle que, su pro oferta de tecnología con título **"Sistema electrónico para la determinación de acidez ambiental (pH) mediante sensores químicos de respuesta óptica"** y referencia **IC10-14107**, presentada a la Convocatoria de Ayudas para el Programa InnoCash 2010, ha sido seleccionada como beneficiaria de la Fase de Valorización del programa InnoCash.

La Fase de Valorización consiste en la realización de un Dossier Tecnológico en el que se amplíe y detalle la información proporcionada en la pre-oferta que servirá para promocionar la tecnología valorizada en el Escaparate Tecnológico.

Como beneficiario de la Fase de Valorización del Programa InnoCash 2010 deberá por tanto, ponerse en contacto con el Colaborador de su elección y encargarse de la realización de su Dossier Tecnológico. El listado de Entidades Colaboradoras seleccionadas al efecto en concurso público por Genoma España, esta disponible en la página web: <http://www.innocash.es>.

Adjunto le enviamos el anexo que nos tiene que enviar firmado con el fin de que Genoma España pueda autorizar el trabajo. Necesitamos que el documento que nos haga llegar recoja todas las firmas, incluida la de la entidad colaboradora de su elección excepto, como es lógico, la de Genoma España. Una vez firmado por nosotros dando el visto bueno, le remitiremos una copia a usted y a la entidad Homologada seleccionada. Aunque no hay un plazo límite para el envío de este anexo, le sugerimos que nos lo haga llegar tan pronto como elija la entidad colaboradora que más le convenga para que podamos agilizar todo el proceso necesario para contar con la oferta expuesta en el Escaparate Tecnológico de Innocash, lo que requiere contar con un Dossier Tecnológico aceptado por Genoma España.

Le enviamos también un extracto del informe de evaluación, concretamente los aspectos que el evaluador ha considerado que debería tener en cuenta en el momento de realizar la valorización de su tecnología. Debe tener en cuenta que este extracto le puede ayudar a conseguir una oferta más atractiva de cara a atraer posibles inversores para terminar de desarrollar su tecnología, por lo que sería conveniente trabajar sobre éstos a la hora de elaborar el Dossier Tecnológico.

Quedamos a su disposición para cualquier consulta que deseen realizar.

Le saluda atentamente,

El Equipo InnoCash

2 adjuntos 192 KB

Clarke, Modet & Cº
FUNDADA EN 1879

InnoCash

Genoma España



Dossier Tecnológico del **IC10-14107**

*“Sistema electrónico para la determinación de
acidez ambiental (pH) mediante sensores
químicos de respuesta óptica”*



DOSSIER TECNOLÓGICO – PROGRAMA INNOCASH 2010

Índice

1. RESUMEN EJECUTIVO	3
2. INTRODUCCIÓN	5
3. DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA TECNOLOGÍA	8
3.1. Objeto de la tecnología	8
3.2. Nivel de protección de la tecnología	9
3.2.1 Grado de novedad de la tecnología	16
3.2.2 Información prospectiva	19
3.2.3 Estado de la tecnología	22
3.2.4 Ventajas de la tecnología	30
3.3 Nivel de protección	
3.3.1 Descripción de la patente	31
3.3.2 Patentes relacionadas	31
4. EXPLORACIÓN DE MERCADO	32
4.1. Aplicaciones reales	32
4.2. Aplicaciones diferentes existentes	42
4.3. Tiempo de introducción de la tecnología (time-to-market)	46
5. MARCO NORMATIVO	46
5.1. Normativa de aplicación	46
5.2. Barreras técnicas	46
6. VALORACIÓN FINAL	47



Para mayor información viste nuestra Web: www.darkemodet.com
ó en nuestras dependencias ubicadas en C/ Goya 11, Madrid.
Tel.: 91 806 56 00
Fax: 91 806 56 10

Clarke, Modet & C^o

FUNDADA EN 1879

ANEXO VIII

Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Silcheck S.A. (octubre 2012 a abril 2013).



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20308I2016I

IP: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (I20308) - I20308

Título: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

ANEXO



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: 120308120161

IP: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (120308) - 120308

Título: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

DATOS GENERALES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (120308) - 120308

Referencia centro: 120308120161

Objeto: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

Investigador principal: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Fecha de firma: 16/10/2012

Fecha de inicio: 16/10/2012

Fecha de finalización: 15/04/2013

EMPRESAS

Nombre: SILCHECK, S.A.

NIF: AR30710986874

Domicilio: C/ VELEZ SARFIELD, 116, LINCOLN, BUENOS AIRES, 6070 - ARGENTINA

Signatario: JUAN ALBINO

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo datos económicos y calendario previsto de cobro



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20308I20161

IP: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (I20308) - I20308

Título: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

PLAN DE TRABAJO

(Máx. 500 caracteres)

El plan de trabajo se estructura en tres etapas:

1. Síntesis y acondicionamiento de sensores de acidez ambiental, en cantidad suficiente para aplicar el protocolo de calidad establecido según los criterios científicos derivados de la investigación previamente realizada por el grupo de I+D del IH.
2. Aplicación del protocolo de calidad antes mencionado a los sensores sintetizados y selección de un grupo de 10 sensores.
3. Calibración óptica de los sensores de la serie antes mencionada.

Códigos UNESCO:

1203.25 Diseño de sistemas sensores

3308.01 Control de la contaminación atmosférica

2391 Química ambiental

Palabras claves:

SENSORES QUÍMICOS

RESPUESTA ÓPTICA

ACIDEZ AMBIENTAL



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20308I2016I

IP: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (I20308) - I20308

Título: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

PERSONAL PARTICIPANTE

Funcionario o laboral fijo

DNI: 45267861

Apellidos y nombre: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Escala/Categoría profesional: E. INVESTIGADORES CIENTÍFICOS DE ORGANISMOS PÚBLICOS DE INVESTIGACIÓN

Función: RESPONSABLE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

DNI: 07521890

Apellidos y nombre: GARCÍA HERAS, MANUEL

Escala/Categoría profesional: E. INVESTIGADORES CIENTÍFICOS DE ORGANISMOS PÚBLICOS DE INVESTIGACIÓN

Función: INVESTIGADOR PARTICIPANTE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

Personal contratado

DNI: 72498653

Apellidos y nombre: PEÑA POZA, JAVIER

Escala/Categoría profesional: INVESTIGADOR LICENCIADO CONTRATADO CON CARGO APROYECTO

Función: INVESTIGADOR PARTICIPANTE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo datos económicos y calendario previsto de cobro

Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Silcheck S.A. (octubre 2012 a abril 2013)



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20308I2016I

IP: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (I20308) - I20308

Título: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

DNI: 51991842

Apellidos y nombre: LLORENTE ALONSO, ÁLVARO

Escala/Categoría profesional: INGENIERO TÉCNICO CONTRATADO COM CARGO A PROYECTO

Función: INVESTIGADOR PARTICIPANTE

Horas dedicación al contrato:

Importe:

Centro: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES - I20307

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo datos económicos y calendario previsto de cobro



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: 120308120161

IP: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (120308) - 120308

Título: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

FINANCIACIÓN

Productividad solicitada (%):

0

COSTES DIRECTOS

Personal

Costes de contratación de personal

0 €

Costes laborales de personal en plantilla (financian 18.2)

0 €

Otros gastos

Fungible, Inventariable, dietas y viajes, otros

250,09 €

COSTES INDIRECTOS

Costes indirectos según Norma COIN

58,66 €

BASE IMPONIBLE

308,75 €

IVA (0 %)

0 €

TOTAL

308,75 €

Observaciones sobre Costes Indirectos:

Observaciones sobre IVA: SIN IVA POR TRATARSE DE UNA EMPRESA EXTRANJERA

Vº Bº EL DIRECTOR

EL INVESTIGADOR PRINCIPAL

Fdo: Consuelo Naranjo Orovio

Fdo: M^a Ángeles Villegas Broncano

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo datos económicos y calendario previsto de cobro

Contrato de apoyo tecnológico entre el Instituto de Historia (CSIC) y la empresa Silcheck S.A. (octubre 2012 a abril 2013)



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Referencia centro: I20308I2016I

IP: VILLEGAS BRONCANO, M^a ÁNGELES DOLORES

Centro/Instituto: CENTRO DE CIENCIAS HUMANAS Y SOCIALES (I20308) - I20308

Título: DESARROLLO DE SENSORES QUÍMICOS DE RESPUESTA ÓPTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ AMBIENTAL

CALENDARIO PREVISTO

Fecha: 16/12/2012 Importe: 308,75

El presente anexo contiene información del contrato referente a: datos generales, personal participante, plan de trabajo datos económicos y calendario previsto de cobro

ANEXO IX

Estimación de costes enviada a la empresa Materias Primas Abrasivas S.L. (diciembre 2010).

